Über Naphtodiflavylene und ihre Herstellung aus Naphtoflavoniumsalzen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Gerda Nordon

aus Berlin

Tag der Promotion: 10. V. 1935

Tag der mündlichen Prüfung: 31. I. 1935

1935

Druck: Triltsch & Huther, Berlin

63

Referenten: Prof. Dr. W. Schlenk.

Prof. Dr. M. Bodenstein.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550822_0161

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Theoretischer Teil.

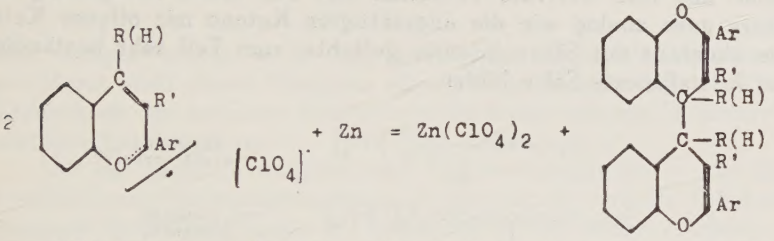
Einleitung 7
Synthese der Ausgangsmaterialien 9
Herstellung der in 3-Stellung nicht substituierten Naphtoflavone . 9
Herstellung der in 3-Stellung Phenyl- oder Methyl-substituierten Naphtoflavone 11
Herstellung der β-Acyl-α-naphtole 12
Herstellung der α-Acyl-β-naphtole 13
Naphtoflavoniumperchlorate 15
Herstellung und Eigenschaften der Naphtodiflavylene 16
Die Entladungsreaktion der Naphtoflavoniumsalze 16
Perchlorate der Naphtodiflavylene 18
Hexabromide und Eisenchloriddoppelsalze der Naphtodiflavylene . 20
Verhalten gegen Sauerstoff 21
Bindungsverhältnisse in den Naphtodiflavylenen 22
Molekulargewicht von 3,3′-Dimethyl-α-naphtodiflavylen (Bis-3,3′-dimethyl-α-naphtodiflavendiyl) 23
Molekulargewicht von α-Naphtodiflavylen 25
Ursache für die verschiedene Konstitution der Napthodiflavylene 27
Die Bildung der Naphtodiflavylene aus den Naphtoflavoniumsalzen . . 28

B. Experimenteller Teil. 33

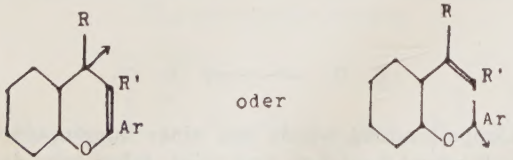
Theoretischer Teil.

Die Pyryliumsalze und ihre Derivate leiten in flüssigem Schwefeldioxyd oder Pyridin gelöst den elektrischen Strom.[1]) Sie sind also echte heteropolare Salze und wie diese in Lösung teilweise in Ionen zerfallen.

Behandelt man diese Salze, z. B. die Benzo-pyryliumperchlorate, in acetonischer Lösung mit Zinkwolle, so gibt das organische Kation seine Ladung an das Zink ab, das sich mit dem Überchlorsäurerest zu acetonlöslichem Zinkperchlorat vereinigt. Der entladene organische Rest dimerisiert sich.



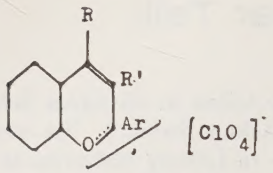
Man erhält bei dieser Reaktion, die in Analogie zu anorganischen Reaktionen kurz als „Entladungsreaktion" bezeichnet wird, farblose, kristalline Verbindungen, die entsprechend der obigen Formel als Bis-chromenyle identifiziert wurden.[2]) Geht man bei dieser Reaktion von Benzo-pyryliumsalzen aus, die in 4-Stellung nicht substituiert sind, so erhält man sehr beständige, in Lösung schwach gelb gefärbte Bis-chromenyle.[3]) Ist dagegen die 4-Stellung substituiert, so sind die entstehenden Bis-chromenyle autoxydabel und zerfallen in Lösung teilweise in die tiefgrünen freien Chromenylradikale, die in 2- oder 4-Stellung ein dreiwertiges Kohlenstoffatom enthalten,[4])



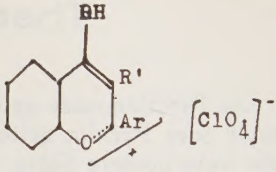
und in die Gruppe der sogenannten „freien Radikale" gehören.[5])

[1]) Löwenbein: Ann. 448, 239.
[2]) Diss. Nebenzahl 1927 auf Veranlassung von A. Löwenbein.
[3]) Diss. Gollnow, T. H. Charl. Auf Veranl. von A. Löwenbein.
[4]) Löwenbein: Ann. 448, 239 und Ziegler: Ann. 448.
[5]) Walden: Chemie der freien Radikale, 1924.

Sehr ähnlich diesen Benzo-pyryliumsalzen sind die Benzo-γ-pyroniumsalze gebaut, die als 4-hydroxylsubstituierte Benzopyryliumsalze aufgefaßt werden können.

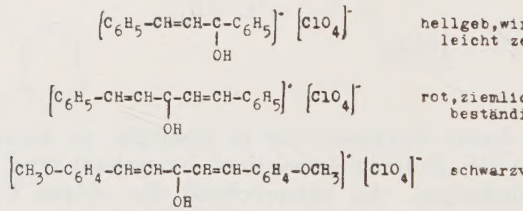


Benzo-pyryliumperchlorat



Benzo-γ-pyroniumperchlorat

Diese Salze bilden sich in charakteristischer Reaktion durch Anlagerung von Säure an die Chromone und Flavone. Hierbei tritt das Wasserstoffion der Säure an den Sauerstoff der Carbonylgruppe, während der Säurerest ionogen gebunden wird. Die Flavone, Chromone und ihre Derivate verhalten sich bei dieser Anlagerung von Säure ganz analog wie die ungesättigten Ketone mit offener Kette, die ebenfalls mit Säure intensiv gefärbte, zum Teil sehr beständige, gut kristallisierte Salze bilden.



In neuerer Zeit wird verschiedentlich unter Anwendung der Elektronentheorie der Valenz auf die organische Chemie[6]) diese Anlagerung von Säure an die Carbonylgruppe mit der Annahme erklärt, daß bereits in dieser Carbonylgruppe polare Valenzen vorhanden sind. Das eine Elektronenpaar der Doppelbindung soll so verschoben sein, daß es nur noch zum Valenzfeld des Kohlenstoffs gehört; dadurch erhält der Kohlenstoff eine positive, der Sauerstoff eine negative Ladung.

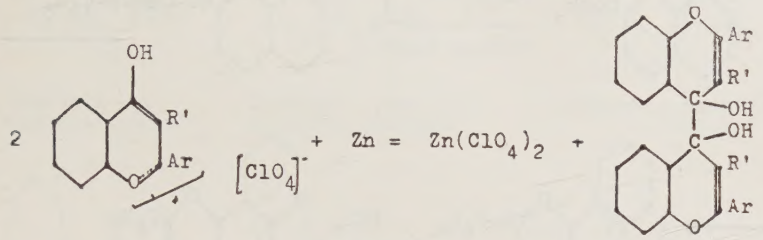
Eine solche Doppelbindung würde aus einer homöopolaren und einer heteropolaren Bindung bestehen und wird daher von den Anhängern dieser Theorie als „semipolare Doppelbindung" bezeichnet.

Ob nach der Anlagerung des Wasserstoffions der Säure an den Sauerstoff der Carbonylgruppe das Kohlenstoffatom in 4-Stellung

[6]) Thomson: Phil. Mag. 27, 757 (1914).
Lewis: Journ. Am. Soc. 38, 762 (1916).

weiterhin Träger der positiven Ladung bleibt, oder ob sich diese Ladung anderweitig im Molekül verteilt, ist bisher nicht untersucht worden. Die γ-Pyroniumsalze werden daher in dieser Arbeit in der bisher üblichen Weise formuliert.

Entsprechend der Entladung der Benzo-pyryliumsalze war beim Behandeln der Benzo-γ-pyroniumsalze mit Zinkwolle in acetonischer Lösung die Bildung von pinakonartigen Verbindungen zu erwarten:



Man erhielt jedoch z. B. aus 2,6-Diphenyl-6-methyl-chromoniumperchlorat statt dieses Pinakons eine geringe Menge einer farblosen Verbindung, die nach der Analyse als das entsprechende Dichromylen anzusprechen war.[7])

Die mir gestellte Aufgabe war, Naphto-flavoniumsalze der oben beschriebenen Entladungsreaktion zu unterwerfen und die dabei entstehende Verbindung sowie den Reaktionsverlauf zu untersuchen.

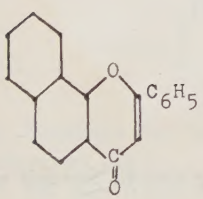
Zunächst sei die

Synthese der Ausgangsmaterialien

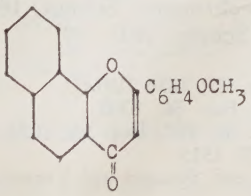
behandelt, die in der Literatur größtenteils noch nicht bekannt sind.

Zur

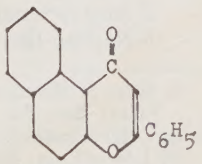
Herstellung der in 3-Stellung nicht substituierten Naphto-flavone



α-Naphto-flavon



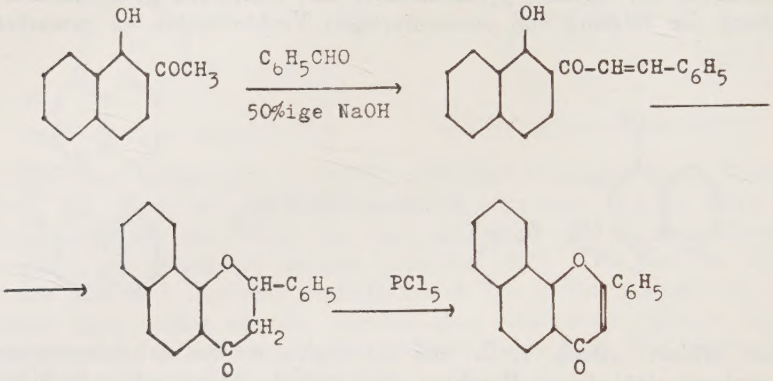
2-Anisyl-α-naphto-chromon,



β-Naphto-flavon

[7]) Diss. Schüller, auf Veranlassung von A. Löwenbein.

wurden die leicht erhältlichen Aceto-naphtole[8]) und entsprechende Aldehyde (Benzaldehyd, Anisaldehyd) mit starker Natronlauge in bekannter Weise kondensiert[9]), die entstandenen Benzal- resp. Anisal-aceto-naphtole zu den Naphto-flavanonen umgelagert und mittels Phosphorpentachlorid[10]) zu den Naphto-flavonen dehydriert.



Die Umlagerung des Benzal- resp. Anisal-aceto-naphtols ist eine Gleichgewichtsreaktion. Es gelingt unter entsprechenden Bedingungen leicht, den Ring des Naptho-flavanons wieder zur offenen Kette aufzuspalten. Der Einfluß, den das Lösungsmittel auf die Lage des Gleichgewichts ausübt, ist besonders eingehend im hiesigen Laboratorium untersucht worden.[11])

Es ist bemerkenswert, daß bei den β-Naphto-flavanonen der Ringschluß viel leichter eintritt als bei den α-Verbindungen. Man kann hier sogar direkt, ohne Isolierung von Zwischenprodukten bei der Kondensation von Aceto-naphtol mit Aldehyden die Naphto-flavanone erhalten.

Die Dehydrierung der Naphto-flavanone mittels Phosphorpentachlorid nach dem Verfahren von Löwenbein gelingt unter Beobachtung entsprechender Versuchsbedingungen außerordentlich glatt. Man erhält Ausbeuten von ca. 80—90% Naphtoflavon. So wurden hergestellt:

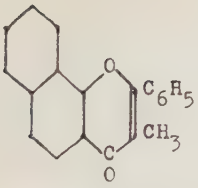
α-Naphto-flavon; Schmp. 154—156° [12])
2-Anisyl-α-naphto-chromon; Schmp. 181° [13])
β-Naphto-flavon; Schmp. 163° [14])

---

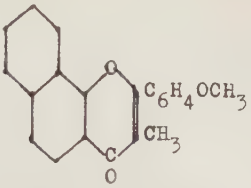
[8]) Witt & Braun: Ber. 47, 3216 (1914).
Fries: Ber. 54, 711; Ber. 56, 1305.
[9]) v. Kostanecki: Ber. 31, 707; Ber. 15, 1034.
[10]) Löwenbein: Ber. 57, 1515.
[11]) Diss. Sainz, Hallbauer, Gruson auf Veranlassung von H. Simonis und A. Löwenbein.
[12]) v. Kostanecki: Ber. 31, 707.
[13]) v. Kostanecki: Ber. 32, 1034.
[14]) Ruhemann: Ber. 47, 122 (anderes Verfahren).

Zur

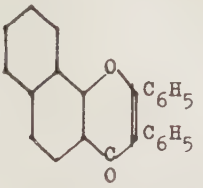
Herstellung der in 3-Stellung methyl- oder phenyl-substituierten Naphto-flavone,



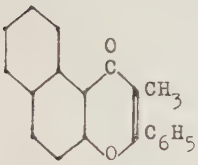
3-Methyl-α-naphto-flavon



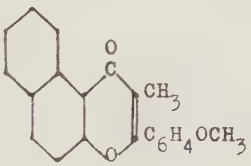
2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-chromon



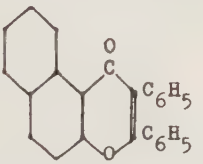
3-Phenyl-α-naphto-flavon



3-Methyl-ß-naphto-flavon



2-Anisyl-3-methyl-ß-naphto-chromon

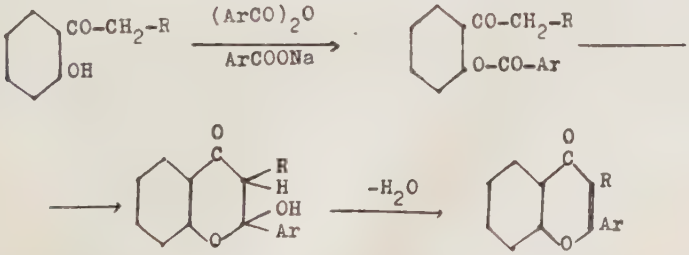


3-Phenyl-ß-naphto-flavon

die in der Literatur noch nicht bekannt sind, wurde die Wittig'sche Benzo-γ-pyronsynthese[15]) angewandt. Nach dieser Synthese werden

1 Mol o-Oxy-keton
2 Mol Säureanhydrid
1 Mol Natriumsalz derselben Säure

längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, wobei sich folgende Reaktionen abspielen, die ohne weiteres aus den Formeln zu ersehen sind.



Die Synthese der Naphto-flavone nach dieser Reaktion gelingt außerordentlich glatt.

Da die Säureanhydride sich aus den Natriumsalzen der Säure und den Säurechloriden leicht bilden, das dabei entstehende Natrium-

[15]) Wittig: Ann. 446, 155.

chlorid aber, wie festgestellt wurde, die Kondensation nicht stört, wurden stets zur Reaktion gebracht:

1 Mol o-Acyl-naphtol
3 Mol ArCOONa
2 Mol ArCOCl

Man erhitzt zunächst das Säurechlorid mit dem Überschuß des Natriumsalzes auf ca. 100°, gibt dann das o-Acyl-naphtol hinzu und erhitzt nun so hoch, bis das ganze Reaktionsgemisch flüssig geworden ist und sich leicht mit einem Glasstab umrühren läßt. (230—250°). Eine Zersetzung durch die hohe Temperatur war nicht zu beobachten. Nach dem Auskochen des erkalteten Reaktionsgemisches mit gesättigter Sodalösung zur Entfernung der noch vorhandenen Benzoesäure erhält man das Naphto-flavon bereits ziemlich rein. Die Ausbeuten sind auch bei Verarbeitung größerer Mengen fast theoretisch. So wurden hergestellt:

3-Methyl-α-naphto-flavon; Schmp. 176—177°
2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-chromon; Schmp. 167°
3-Phenyl-α-naphto-flavon; Schmp. 210°
3-Methyl-β-naphto-flavon; Schmp. 120,5°
2-Anisyl-3-methyl-β-naphto-chromon; Schmp. 145—146°
3-Phenyl-β-naphto-flavon; Schmp. 186°

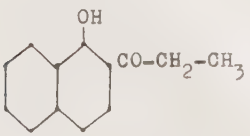
Alle diese Naphto-flavone sind rein weiß; sie sind löslich in heißem Benzol, Alkohol, Chloroform, Aceton; unlöslich in Petroläther. Sie kristallisieren aus Alkohol in glänzenden Blättchen, aus Benzol oder Benzol-Petroläther in verfilzten Nadeln.

Für die im Vorstehenden skizzierte Herstellung der Naphto-flavone nach der Wittig'schen Benzo-γ-pyronsynthese wurden folgende o-Acyl-naphtole benötigt:

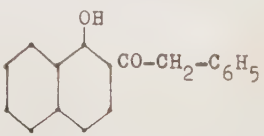
β-Propio-α-naphtol
β-Phenyl-aceto-α-naphtol
α-Propio-β-naphtol
α-Phenyl-aceto-β-naphtol

Diese o-Acyl-naphtole sind (mit Ausnahme des β-Propio-α-naphtols) ebenfalls in der Literatur noch nicht bekannt. Es sei daher kurz ihre Herstellung beschrieben.

Herstellung von β-Acyl-α-naphtolen.



ß-Propio-α-naphtol



ß-Phenyl-aceto-α-naphtol

Diese Verbindungen erhält man ganz allgemein aus α-Naphtol und entsprechenden Säuren durch Kondensation mit Zinkchlorid bei höherer

Temperatur. Das o-Acyl-naphtol bildet sich hierbei nicht in primärer Reaktion. Vielmehr entsteht zuerst der α-Naphtol-säureester, der sich dann unter Wanderung des Acylrestes in das o-Acyl-naphtol umlagert.[16]) Es war daher zu erwarten, daß die Ausbeuten bei dieser Reaktion, die ziemlich gering waren, sich sehr verbessern würden, wenn man die Reaktion unter Bedingungen durchführt, die die Esterbildung stark begünstigen. In der Tat erhält man bei der Kondensation von

1 Mol α-Naphtol
1 Mol Säure
1 Mol Anhydrid derselben Säure
und Zinkchlorid

Ausbeuten bis zu 80% des reinen o-Acyl-naphtols. Auch hier ist es nicht notwendig, das Säureanhydrid selbst zur Reaktion zu benutzen. Man kann vielmehr nach folgender allgemeinen Vorschrift arbeiten:

1 Mol Säure (Propionsäure oder Phenylessigsäure)
0,5 Mol Chlorid derselben Säure
0,5 Mol Natriumsalz derselben Säure

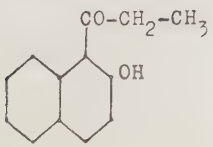
werden mit Zinkchlorid im Ölbad auf ca. 170—180° erhitzt. Das Zinkchlorid löst sich dabei fast vollständig. In die heiße Lösung wird ein Mol α-Naphtol eingetragen und noch ca. 15—20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen, gießt in Wasser und rührt das ausgeschiedene Öl gut um. Die Masse erstarrt bald. Nach dem Filtrieren und häufigem Auswaschen mit kaltem Alkohol ist das β-Acyl-α-naphtol meist schon ziemlich rein.

So wurden erhalten:

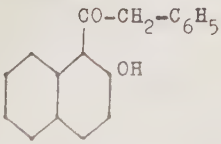
β-Propio-α-naphtol Schmp. 81° [17])
β-Phenyl-aceto-α-naphtol Schmp. 96°

Beide Acylnaphtole kristallisieren in glänzenden, schwach gefärbten Blättchen mit fettiger Oberfläche. Sie sind schwer löslich in verdünnter Natronlauge und nach der Schotten-Baumannschen Reaktion nicht oder nur sehr schwer zu verestern. In Benzol und Aceton sind sie leicht löslich, schwerer in Alkohol, aus dem sie sich gut umkristallisieren lassen.

Herstellung der α-Acyl-ß-naphtole.



α-Propio-ß-naphtol

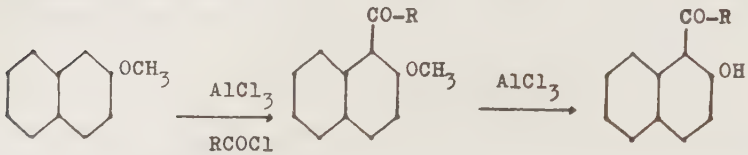


α-Phenyl-aceto-ß-naphtol

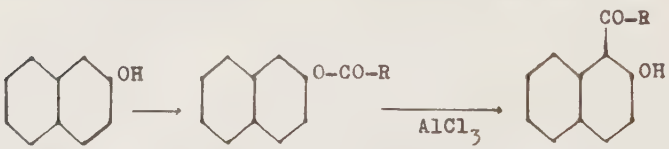
[16]) vgl. Witt & Braun: Ber. 47, 3216.
[17]) vgl. Hantzsch: Ber. 39, 3096.

Zur Gewinnung dieser Oxy-ketone können verschiedene Wege eingeschlagen werden.

1. ausgehend von den Naphtol-methyläthern durch die Friedel-Crafts'sche Reaktion mit Acylchlorid[18]), wobei in der zweiten Reaktionsphase der entstandene Acyl-naphtol-äther durch das Aluminiumchlorid verseift wird. (Gattermannsche Phenol-ätherverseifung)[19])



2. ausgehend von den β-Naphtol-säureestern, die nach der Friesschen Verschiebung[20]) in Acyl-naphtole umgelagert werden.



Hier wurde der zweite Weg eingeschlagen, da die Ausbeuten etwas besser sind.

Die Ester des β-Naphtols sind leicht zugänglich. Sie wurden entweder nach der Schotten-Baumannschen Reaktion oder direkt aus β-Naphtol und Säurechlorid ohne Verdünnungsmittel gewonnen.

Die Umlagerung der β-Naphtol-säureester in die α-Acyl-β-naphtole wurde auf Grund der Rosenmund'schen Untersuchung[21]) in nitrobenzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Die Bedingungen bei dieser Arbeitsweise sind außerordentlich milde, trotzdem sind die Rohprodukte stark verschmiert und müssen durch Vakuumdestillation oder durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Die α-Acyl-β-Naphtole sind in verdünnter Natronlauge leicht löslich. Sie lassen sich nach der Schotten-Baumannschen Reaktion leicht verestern. Aus Ligroin kristallisieren sie in schönen, farblosen Nadeln und Sternchen.

Durch das Verhalten dieser Verbindungen, das den bereits bekannten o-Aceto-naphtolen vollkommen analog ist, sowie durch die Tatsache, daß sie sich nach der im Vorstehenden beschriebenen Methode glatt zu Naphto-flavonen kondensieren lassen, ist in Verbindung mit den Analysenresultaten das Vorliegen von o-Acyl-naphtolen bewiesen.

[18]) Gattermann: Ber. 22, 1129 und Ber. 23, 1199.
[19]) Gattermann: Ber. 25, 3531.
[20]) Fries: Ber. 41, 4272.
[21]) Rosenmund & Schnurr: Ann. 460, 56.

Naphto-flavoniumperchlorate.

Die Identifizierung der nach vorstehenden Synthesen erhaltenen Naphto-flavone erfolgte durch die für γ-Pyrone und Derivate charakteristische Umsetzung mit Überchlorsäure. Hierbei entstehen mehr oder weniger gelb gefärbte kristallisierte Verbindungen von der Zusammensetzung:

1 Mol Naphto-flavon + 1 Mol Überchlorsäure

Die Konstitution dieser Salze wurde bereits in der Einleitung beschrieben.

Löst man die Naphto-flavoniumperchlorate in heißem Aceton (oder Alkohol) und versetzt die heiße Lösung vorsichtig mit Wasser, so wird das Perchlorat hydrolytisch gespalten, und das Naphto-flavon kristallisiert aus. Da die ausfallenden Naphto-flavone sehr rein sind, kann man diese Methode zur Reinigung stark verschmierter Naphto-flavone anwenden. Die Leichtigkeit, mit der die Hydrolyse der Naphto-flavoniumperchlorate eintritt (vgl. nachstehende Tabelle), ist ein Maß für die Basizität des Naphto-flavons.

Perchlorat von:	Farbe	Aceton	Eisessig	Hydrolyse in Aceton
α-Naphto-flavon	gelb	unlösl.	unlösl.	schwer
β-Naphto-flavon	gelb	unlösl.	unlösl.	schwer
2-Anisyl-α-naphto-chromon	orange	unlösl.	unlösl.	sehr schwer
2-Methyl-α-naphto-chromon	farblos	löslich	heiss lösl.	leicht
3-Methyl-α-naphto-flavon	hellgelb	löslich	heiss lösl.	leicht
3-Methyl-β-naphto-flavon	hell-gelb	sehr leicht	heiss lösl.	sehr leicht
2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-flavon	tief-gelb	lösl.	heiss lösl.	leicht
2-Anisyl-3-methyl-β-naphto-flavon	tiefgelb	lösl.	heiss lösl.	leicht
3-Phenyl-α-naphto-flavon	hell-gelb	lösl.	lösl.	leicht
3-Phenyl-β-naphto-flavon	hell-gelb	zer-setzt	sehr leicht	zersetzt

Beim Vergleich dieser Naphto-flavoniumperchlorate fallen folgende Gesetzmäßigkeiten auf:

1. Die Farbe der Naphto-flavoniumperchlorate steht nicht in Zusammenhang mit ihrer Stabilität, d. h. mit der Basizität des Naphto-flavons.
2. Die Substituenten in 3-Stellung haben einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Stabilität der Naphto-flavoniumperchlorate. Je größer der Substituent, um so geringer ist die Basizität des Naphto-flavons. Am auffallendsten ist der Unterschied

zwischen Wasserstoff und den anderen Atomgruppen.[22])

3. Der Substituent in 2-Stellung hat auf die Basizität des Naphto-flavons nur geringen Einfluß. Je negativer dieser Substituent, um so größer ist die Basizität des Naphto-flavons. Der Substituent in 2-Stellung ist ausschlaggebend für die Farbe des Perchlorats, und zwar ist die Farbe um so tiefer, je negativer dieser Substituent ist.

Herstellung und Eigenschaften der Naphtodiflavylene.

Versetzt man die acetonische Lösung oder Aufschlämmung von Naphto-flavoniumperchlorat mit Zinkwolle, so treten sofort am Zink rote Schlieren auf, die bald die ganze Lösung intensiv rot färben. Eine Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach längerem Stehen hellt sich die Lösung etwas auf, und es kristallisiert eine geringe Menge einer chlorfreien Substanz, die nicht identisch ist mit dem Naphto-flavon. Die Verbindungen geben intensiv gefärbte Lösungen, die z. T. sehr empfindlich gegen Sauerstoff sind.

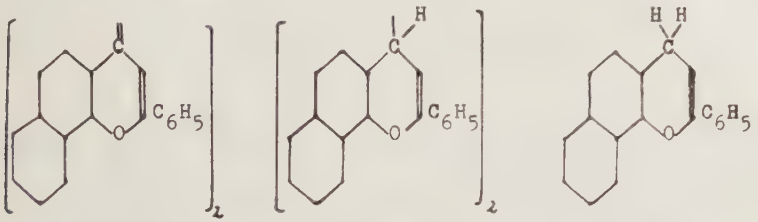
Die Ausbeute an diesen Verbindungen war nur sehr gering, oft noch nicht 1% des angewandten Naphtoflavoniumperchlorates. Nach verschiedenen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln, Metallen und Säuren gelang es durch Änderung der Versuchsbedingungen, die Ausbeuten wesentlich zu verbessern. Die

Entladungsreaktion der Naphto-flavoniumsalze

wird folgendermaßen ausgeführt: Das Naphto-flavon wird in viel Aceton gelöst oder aufgeschlämmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge rauchender Salzsäure versetzt. Zu der kalten Lösung gibt man etwas Zinkstaub (nicht Zinkwolle). Die Lösung färbt sich unter schwacher Erwärmung vom Zink ausgehend sofort leuchtend rot. Nicht gelöstes Naphto-flavoniumsalz geht vollständig in Lösung. Nach kurzem Stehen vertieft sich die Farbe der Lösung in schwarzrot. Dann beginnt plötzlich die Ausscheidung teilweise sehr intensiv gefärbter Substanzen, die in wenigen Minuten beendet ist. Die Lösung hellt sich dabei wieder etwas auf. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und mit etwas Aceton gewaschen. Die Ausbeuten betragen bis zu 50%. Die so erhaltenen Verbindungen sind identisch mit den aus den Naphto-flavoniumperchloraten mit Zinkwolle gewonnenen Produkten.

[22]) Auf Grund seiner gleichzeitig mit dieser Arbeit im hiesigen Laboratorium ausgeführten physikalisch-chemischen Untersuchungen an Flavonen und ihren Salzen begründet Joel (Diss.) den Unterschied in der Basizität der Flavone und besonders den auffallenden Unterschied in der Beständigkeit der Flavoniumperchlorate mit unsubstituierter 3-Stellung und mit substituierter 3-Stellung mit der Annahme, daß in den Flavoniumsalzen mit unsubstituierter 3-Stellung das Kohlenstoffatom in 4-Stellung Zentralatom der positiven Ladung des Kations ist, in den Flavoniumsalzen mit substituierter 3-Stellung das Kohlenstoffatom in 2-Stellung. Für die hier ausgeführten Untersuchungen ist dieser feinere Unterschied im Bau der Naphto-flavoniumsalze aber ohne Bedeutung.

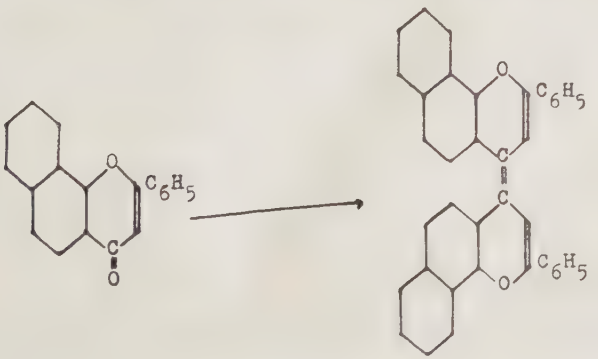
Die Analyse ergab, daß diese Verbindungen ein Sauerstoffatom weniger enthielten, als die entsprechenden Naphto-flavone. Der Sauerstoff der Carbonylgruppe (ein anderes reduzierbares Sauerstoffatom ist nicht vorhanden) mußte also vollständig reduziert worden sein. Nach der Analyse waren für die Reaktionsprodukte also folgende Formeln denkbar:



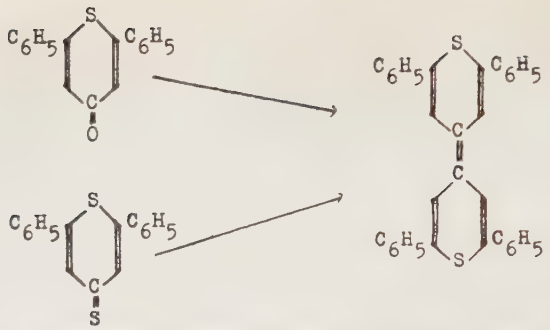
...diflavylen ...bis-chromenyl ...chromen

Die intensive Farbe der Verbindungen ist jedoch nur mit der Formel der Naphto-diflavylene vereinbar, denn die Chromene und die Bischromenyle, von denen allerdings die Naphtohomologen nicht bekannt sind, sind farblose Verbindungen, die in Lösung ebenfalls farblos oder schwach gelb gefärbt sind.

Es gelang aber noch auf anderem Wege, die erhaltenen Verbindungen einwandfrei als Naphto-diflavylene zu identifizieren. Behandelt man nämlich das 2,6-Diphenyl-thio-pyron nach der oben beschriebenen Reaktion mit rauchender Salzsäure und Zinkstaub in acetonischer Lösung, so erhält man schöne schwarzgrüne Kristalle mit intensivem Oberflächenglanz. Diese Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Arndt[23]) durch Schwefelabspaltung mittels Kupfer aus dem entsprechenden Thio-keton hergestellten 2,2′, 6,6′-Tetraphenyl-dithio-dipyrylen. Da die Struktur dieses Thiodipyrylens den Naphto-diflavylenen vollkommen analog ist, ist hierdurch einwandfrei bewiesen, daß die bei der Entladung der Naphtoflavoniumsalze gebildeten Verbindungen Naphto-diflavylene sind. Die nachstehenden Formeln veranschaulichen diese Verhältnisse:



[23]) Arndt: Ber. 58, 1633.



Nach der vorstehend beschriebenen Methode wurden folgende Naphto-diflavylene erhalten:

α-Naphto-diflavylen, rote fettige Kristalle mit silbernem Oberflächenglanz, Schmp. 254—5°

β-Naphto-diflavylen, schwarzviolette Nadeln mit gelbem Oberflächenglanz Schmp. 264°

3,3′-Dimethyl-α-naphto-diflavylen, gelbe Nadeln, Schmp. 258°

3,3′-Dimethyl-β-naphto-diflavylen, weißlichgelbe Nadeln, Schmp. 238—240°

3,3′-Diphenyl-α-naphto-diflavylen, farblose Nadeln, Schmp. 242—45°

ferner:

2,2′, 6,6′-Tetraphenyl-dithio-dipyrylen, schwarzgrüne Nadeln, mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 312—313°

2,2′ 6,6′-Tetraphenyl-3,3′-dichlor - dithio - dipyrylen, hellrote Nadeln, mit gelbem Oberflächenglanz, Schmp. 261—62°

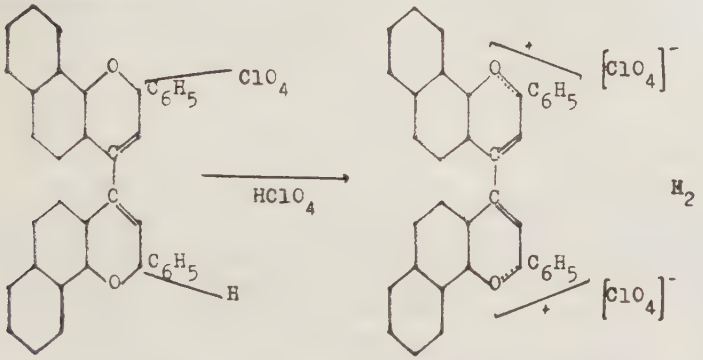
Aus den Naphto-flavonen, deren 2-Stellung statt durch Phenyl durch Anisyl substituiert ist, konnten keine kristallisierten Entladungsprodukte erhalten werden.

Die Naphto-diflavylene sind Substanzen mit hohem Schmelzpunkt. Sie zeigen in geschmolzenem Zustand dieselbe Farbe wie in Lösung. Sie sind löslich in Nitrobenzol, Brombenzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Xylol und Benzol In Petroläther, Äther und Alkohol sind sie unlöslich, fast unlöslich in Aceton. Mit Säuren, Halogenen und manchen Metallsalzen bilden sie intensiv gefärbte Additionsverbindungen, von denen einige hier beschrieben seien.

Perchlorate.

Versetzt man die Lösung der Naphto-diflavylene in Benzol mit Überchlorsäure, so setzt sich am Boden des Gefäßes ein öliges Produkt ab, das oft schon beim Reiben mit einem Glasstab kristallin erstarrt. Sonst dekantiert man die Benzolschicht ab und versetzt den öligen Rückstand mit Eisessig. Hierbei geht er in feines Kristallpulver über. Die Analyse dieser Verbindungen ergab, daß zwei Überchlorsäurereste an ein Mol Naphto-diflavylen gebunden sind. Es sind

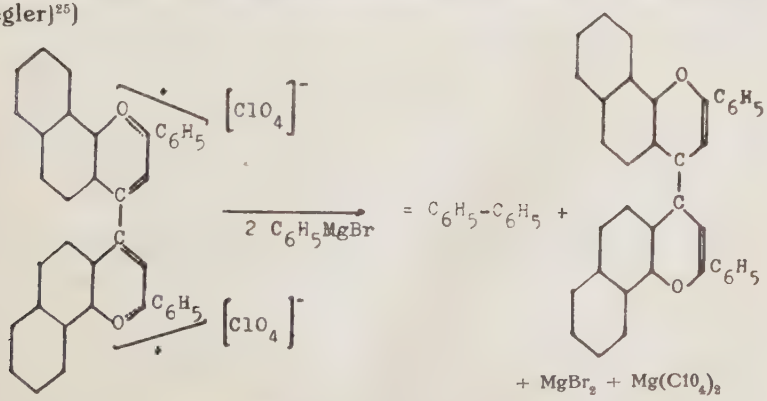
also Diperchlorate der Naphto-diflavylene. Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt analog der Salzbildung der Chromene, die von Löwenbein und Mitarbeitern untersucht worden ist.[24]) Es bildet sich zunächst ein Additionsprodukt: 1 Mol Naphto-diflavylen + 1 Mol Überchlorsäure. In diesem Additionsprodukt wird durch eine Dismutationsreaktion der Wasserstoff durch einen zweiten Überchlorsäurerest ersetzt.



Diese Diperchlorate sind intensiv rot gefärbt. Beim Erhitzen verpuffen sie explosionsartig. In organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sind sie unlöslich.

Behandelt man diese Diperchlorate nach der beschriebenen Entladungsreaktion mit Zinkwolle in acetonischer Lösung, so scheiden sich nach längerem, oft tagelangem Stehen die Naphto-diflavylene wieder ab.

Ebenso erhält man die Naphto-diflavylene zurück, wenn man die Diperchlorate in trockenem Äther aufschlämmt und mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid versetzt. (Methode von Ziegler)[25])



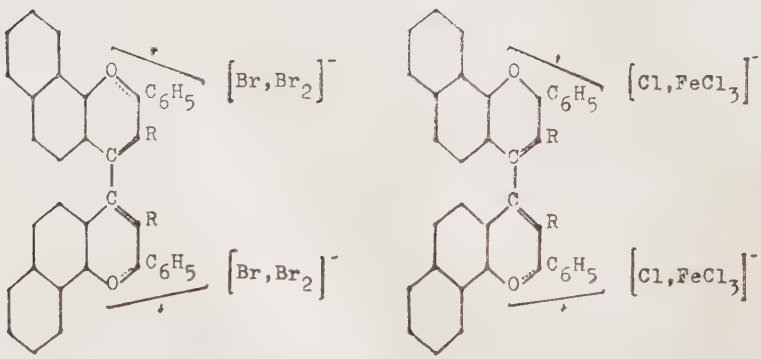
[24]) Diss. Feuersenger u. Pleuß, auf Veranlassung von Löwenbein.
[25]) Ziegler: Ann. 434, 34.

Löst man dagegen die Diperchlorate in heißem Aceton oder schlämmt sie darin auf und gibt tropfenweise Wasser hinzu, so scheidet sich eine ölige Substanz ab, die nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Diese amorphen Substanzen sind in den meisten organischen Lösungsmiteln leicht löslich, unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Alkohol. Diese Verbindungen entsprechen ihrem Verhalten nach den durch Hydrolyse aus den Diperchloraten entstandenen Pseudobasen der Naphto-diflavylene. Versetzt man die Lösungen dieser Pseudobasen in Benzol, Eisessig oder Aceton mit Überchlorsäure, so bilden sich sofort die Diperchlorate der Naphto-diflavylene zurück.

Hexabromide und Eisenchloriddoppelsalze.

Die Bromverbindungen der Naphto-diflavylene erhält man aus Eisessig und mit Brom. Sie enthalten nach der Analyse 6 Atome Brom auf ein Mol Naphto-diflavylen, entsprechen also der untenstehenden Formel der Hexabromide. Sie sind wie die Diperchlorate intensiv rot gefärbt und in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Bei der Entladung mit Zinkwolle und bei der Hydrolyse verhalten sie sich wie die Diperchlorate der Naphto-diflavylene.

Die Eisenchloriddoppelsalze erhält man durch Zugabe einer konzentrierten Eisenchloridlösung zu der heißen Lösung des Naphto-diflavylens in Essigsäureanhydrid in explosionsartiger Reaktion. Dabei wird ein Teil des Eisenchlorids zum Ferrosalz reduziert. Die Eisenchloriddoppelsalze sind rote Verbindungen mit schönem Oberflächenglanz. Sie sind in heißem Essig löslich.



Hexabromide und Eisenchloriddoppelsalze der Naphto-diflavylenwe

Verhalten gegen Sauerstoff.

Gegen Säuren, Halogene und Metallsalze reagieren die Naphto-diflavylene alle gleich, bei ihrem Verhalten gegen Sauerstoff aber muß man die Naphto-diflavylene in zwei grundsätzlich von einander unterschiedene Gruppen einteilen:

1. Naphto-diflavylene, deren Lösungen nicht autoxydabel sind. Hierzu gehören die in 3-Stellung nicht substituierten Naphto-diflavylene (ebenso Thio-dipyrylene). Sie sind in festem Zustand intensiv gefärbt, ihre Lösungen sind blutrot. Sie lassen sich leicht umkristallisieren.
2. Naphto-diflavylene, deren Lösungen autoxydabel sind. Hierzu gehören α-Naphto-diflavylene, die in 3,3'-Stellung methyl- oder phenyl-substituiert sind. (β-Naphto-diflavylene nehmen aus räumlichen Gründen eine Sonderstellung ein.) Sie sind in festem Zustand farblos oder hellgelb. Beim Lösen zeigen sie einen sprunghaften Farbumschlag in tiefviolett. Die Lösungen werden an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff sehr schnell entfärbt.

Name	Farbe fest	in Lös.	Verhalten gegen O
α-Naphto-diflavylen	blutrot	blutrot	beständig
β-Naphto-diflavylen	tiefviolett	blutrot	beständig
3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavylen	gelb	violett	zersetzt
3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen	hellgelb	gelb	beständig
3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavylen	weiss	violett	zersetzt
2,2',6,6'-Tetraphenyl-dithio-dipyrylen	schwarz-grün	blutrot	beständig
2,2',6,6'-Tetraphenyl-3,3'-dichlor-dithio-dipyrylen	hellrot	blutrot	beständig

Die Autoxydation verläuft außerordentlich schnell. So wird eine tiefviolette Lösung von 1,5 g 3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavylen in ca. 40 ccm Benzol beim Durchleiten von Luft in wenigen Minuten zersetzt. Die Lösung ist dann rötlichgelb gefärbt. Durch Eindunsten erhält man eine amorphe Substanz, die nicht kristallisiert werden konnte. Sie ist mit Ausnahme von Petroläther und Alkohol in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

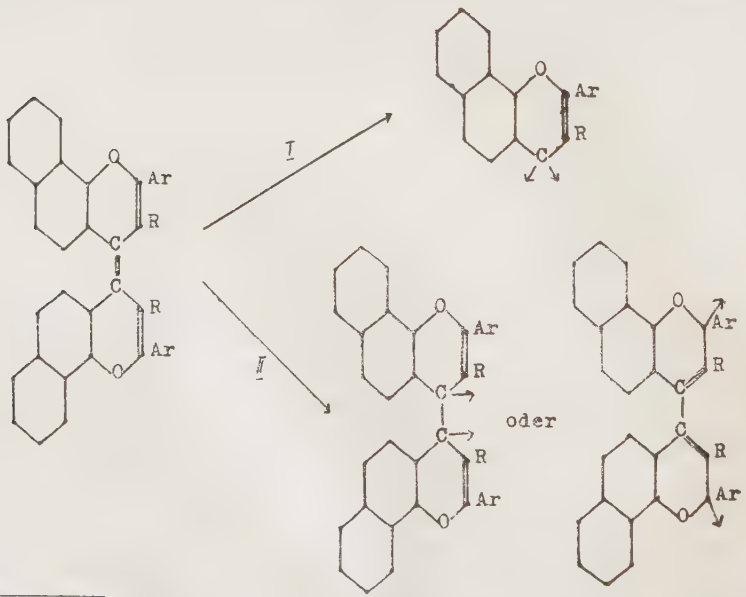
Löst man diese Oxydationsprodukte in Benzol und versetzt die Lösung mit Überchlorsäure, so erhält man Perchlorate, die sich als identisch erwiesen mit den Diperchloraten der Naphto-diflavylene. Ebenso erhält man aus der Lösung der Oxydationsprodukte in Essigsäureanhydrid mit Eisenchlorid dieselben Eisenchloriddoppelsalze wie aus den entsprechenden Naphto-diflavylenen.

Dieses Verhalten ermöglicht eine einfache Reinigungsmethode für diejenigen Naphto-diflavylene, die infolge ihrer Autoxydation nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln umkristallisiert werden können. Man löst das zu reinigende Naphto-diflavylen in Benzol, filtriert die Lösung und fällt aus der teilweise oxydierten Lösung das Diperchlorat. Aus dem gereinigten Diperchlorat wird dann mit einer filtrierten Phenylmagnesiumbromidlösung das Naphto-diflavylen wieder ausgeschieden.

Bindungsverhältnisse in den Naphto-diflavylenen.

Der sprunghafte Farbumschlag beim Lösen der Naphto-diflavylene mit substituierter 3-Stellung, die Farbvertiefung der Lösungen beim Erwärmen und beim Verdünnen, das Auftreten des Schmidlin'schen Phänomens[26]), das Verhalten gegen Sauerstoff, alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, daß die in 3-Stellung substituierten Naphto-diflavylene beim Lösen in freie Radikale dissozieren.

Bei Betrachtung der Formeln ersieht man, daß als Ursache dieser Radikaldissoziation nur die Äthylenbindung in 4,4'-Stellung in Betracht kommt. Für die Dissoziation einer Äthylenbildung in freie Valenzen, die bisher allerdings noch in keiner Verbindung einwandfrei bewiesen wurde, wären formelmäßig zwei Möglichkeiten gegeben:



[26]) darunter versteht man die Erscheinung, daß eine Lösung der Verbindung, die durch Schütteln mit Luft entfärbt wurde, beim Erwärmen durch erneute Dissoziation wieder die Radikalfarbe zeigt.

Die erste Dissoziationsmöglichkeit würde zu freien „Methylenradikalen" mit zweiwertigem Kohlenstoff führen, über deren Eigenschaften man keine bestimmten Angaben machen kann. Da aber das oben beschriebene Verhalten charakteristisch ist für Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff, so erscheint es wahrscheinlich, daß die freien Radikale aus den in 3-Stellung substituierten Naphto-diflavylenen durch Dissoziation der Äthylenbindung im Sinne der Formel II entstanden sind. Das Molekulargewicht dieser Verbindungen dürfte dann keine Abweichungen zeigen, sondern müßte den für das Naphto-diflavylen berechneten Wert ergeben.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden an zwei typischen Vertretern der beiden Gruppen von Naphto-diflavylenen ausgeführt: dem

3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavylen und dem
α-Naphto-diflavylen.

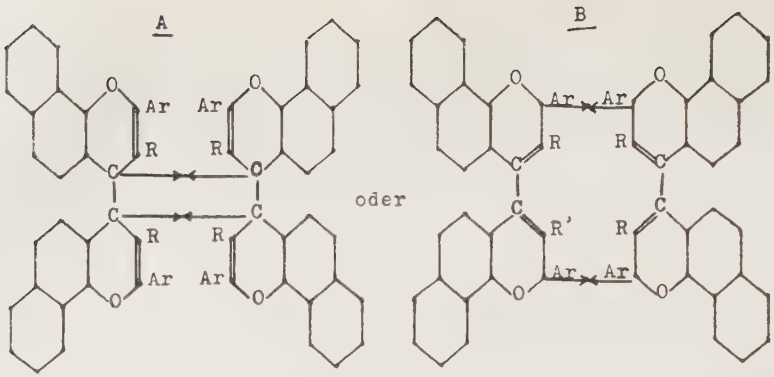
Die Bestimmungen erfolgten nach der Methode von Beckmann kryoskopisch in Naphtalin.

Molekulargewichtsbestimmung von 3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavylen (M_{ber} 540).

g Subst.	g Lösm.	% Gehalt	Δ t	$M_{gef.}$
0,254	10,2748	2,47	0,312	546
0,402	10,2748	3,9	0,405	680
0,5389	10,2748	5,2	0,482	740

Zur Vermeidung der Autoxydation wurde die Bestimmung im Stickstoffstrom ausgeführt. Nach der Messung wurde das 3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavylen durch Herauslösen des Naphtalins mit Alkohol und Äther unzersetzt zurückerhalten.

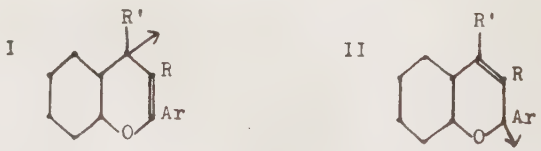
Man ersieht aus dieser Bestimmung, daß das Molekulargewicht dieser Verbindung stark abhängig ist von der Konzentration der Lösung. In verdünnten Lösungen erhält man den für das Naphto-diflavylen berechneten Wert, in konzentrierten Lösungen ist das Molekulargewicht wesentlich größer. Aus dieser überraschenden Tatsache mußte man den Schluß ziehen, daß den in 3-Stellung substituierten Naphto-diflavylenen in festem Zustand nicht die Formel des Naphto-diflavylens zukommt, sondern vielmehr die Formel eines Bisnaphto-diflavendiyls.



Die Radikaldissoziation beim Lösen dieser Verbindungen tritt dann n i c h t durch teilweise Dissoziation einer Äthylenbindung ein, die, wie bereits bemerkt, auch noch niemals beobachtet wurde.

Als Radikalzentren kämen rein formelmäßig die Kohlenstoffatome in 4,4′-Stellung oder 2,2′-Stellung in Betracht. Jedoch kommt der Formel B die größere Wahrscheinlichkeit zu; denn nach unseren bisherigen Kenntnissen treten die freien Valenzen in einem konjugierten symetrischen System stets an den Enden des Systems auf. Ferner wäre bei der Formel A nicht einzusehen, warum sich die freien Valenzen in 4,4′-Stellung nicht wenigstens teilweise in einer Doppelbindung absättigen, was aber niemals beobachtet wurde.

Auch die Ähnlichkeit dieser Naphto-diflaven-diylradikale mit den in der Einleitung erwähnten Chromenylradikalen von Löwenbein und Ziegler, die vorzugsweise nach der Formel II reagieren:



spricht für die Annahme, daß die Radikalzentren an den 2,2′-Kohlenstoffatomen lokalisiert sind.

Wesentlich anders sind die Ergebnisse bei der

Molekulargewichtsbestimmung des α-Naphto-diflavylens.

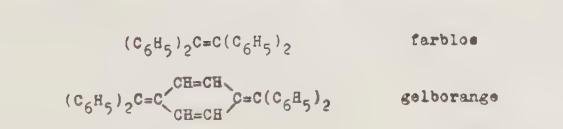
$M_{ber.}$ 512

g Subst.	g Lösm.	% Gehalt	Δ t	$M_{gef.}$
0,1279	13,741	0,93	0,118	544
0,3345	13,741	2,4	0,313	536,6
0,8745	13,741	6,4	0,831	528,4

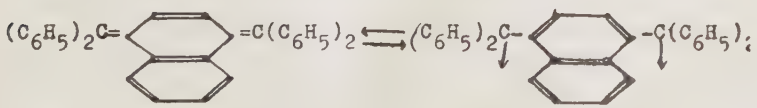
Auch hier konnte durch Herauslösen des Naphtalins mit Alkohol und Äther das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Bei dem α-Naphto-diflavylen ist also das Molekulargewicht unabhängig von der Konzentration und stets innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem berechneten Wert.

Die intensive Farbe dieser Verbindungen ist nicht überraschend. So weist schon Wittig in seiner Arbeit über Valenztautomerie ungesättigter Systeme[27]) durch Vergleich der Verbindungen



darauf hin, daß steigende Zahl konjugierter Doppelbindungen in Äthylenen eine beträchtliche Farbvertiefung dieser Verbindungen zur Folge hat. Diese Äthylene geben farbige Lösungen, sind in festem Zustand bereits gefärbt und sind mit Ausnahme des zuletzt genannten beständig an der Luft. Läßt man aber ihre Lösungen längere Zeit offen an der Luft stehen, so werden die intensiv gefärbten Körper mit einer großen Anzahl von Doppelbindungen allmählich unter Sauerstoffaufnahme zersetzt. Kristallisierte Oxydationsprodukte erhält man nicht. Wittig nimmt an, daß diese Äthylene im Sinne der Gleichung:

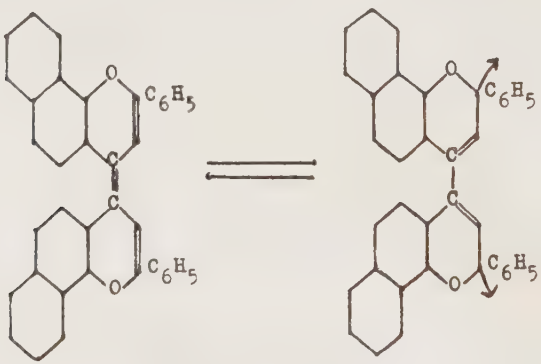


[27]) Wittig: Ann. 483, 144.
[28]) Tschitschibabin: Ber. 40, 1818.

valenztautomer sind, und daß die langsame Autoxydation durch Addition von Sauerstoff an die stets neu gebildete Biradikalform bewirkt wird. Bei Molekulargewichtsbestimmungen geben diese Verbindungen den berechneten Wert.

Die in 3-Stellung unsubstituierten Naphto-diflavylene verhalten sich genau wie diese ungesättigten Äthylene. Sie zeigen normales Molekulargewicht, sind in festem Zustand und in Lösung intensiv gefärbt. Läßt man aber die Schwarzrote Lösung von α-Naphto-diflavylen in Nitrobenzol oder Brombenzol offen an der Luft stehen, so zeigt sie nach ungefähr 8—10 Tagen nur noch eine gelblichrote Farbe. Aus dieser Lösung kann durch Eindunsten nur ein amorphes Produkt gewonnen werden, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Die Naphto-diflavylene mit unsubstituierter 3-Stellung verhalten sich also vollkommen analog den von Wittig beschriebenen ungesättigten Äthylenen. Sie sind also im Sinne der Gleichung:



vielleicht valenztautomer. Es sei besonders hervorgehoben, daß die Autoxydation dieser Verbindungen nicht verglichen werden kann mit der Autoxydation der Naphto-diflaven-diylradikale. Sie verläuft stets nur ganz allmählich, auch bei direkter Einleitung von Sauerstoff, während die Naphto-diflaven-diylradikale von Sauerstoff in wenigen Minuten entfärbt und zersetzt werden.

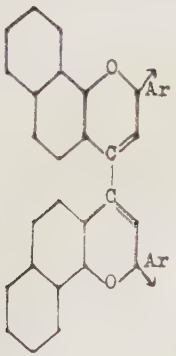
Ursache für die verschiedene Konstitution der Naphto-diflavylene.

Faßt man die erhaltenen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

1. Naphto-diflavylene mit unsubstituierter 3-Stellung geben blutrote Lösungen, sind in festem Zustand intensiv gefärbt und werden von Sauerstoff nicht oder nur äußerst langsam zersetzt.
2. Ist die 3-Stellung substituiert, so erhält man an Stelle der Naphto-diflavylene Bis-naphto-diflavendiyle, die in festem Zustand weiß (Phenyl in 3-Stellung) oder hellgelb (Methyl in 3-Stellung) gefärbt sind, in Lösung in die violetten Biradikale dissozieren und Sauerstoff sofort entfärbt und oxydiert werden.

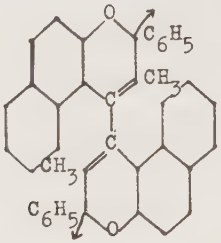
Genau das gleiche Verhalten zeigen auch die einfachen Diflavylene und Dichromylene, die gleichzeitig im hiesigen Laboratorium hergestellt wurden, und ferner auch die Tetraphenyl-dithio-dipyrylene. Es liegt hier also eine strenge Gesetzmäßigkeit vor, die in Folgendem ihre Erklärung findet.

Wie weiter unten ausgeführt wird, bilden sich bei der Entladung der Naphto-flavoniumsalze zunächst Radikale des Typs:



Befindet sich in 3-Stellung ein Wasserstoffatom, so hat diese Verbindung die Möglichkeit, sich in die valenztautomere Form mit der Doppelbindung in 4,4'-Stellung umzulagern und zu stabilisieren, wobei der Wasserstoff vielleicht vorübergehend seinen Platz tauscht. Ist der Wasserstoff dagegen durch eine Atomgruppe substituiert (der negative oder positive Charakter der Gruppe spielt keine Rolle), so ist diese innermolekulare Stabilisierung nicht möglich, oder sie verläuft zeitlich so außerordentlich langsam, daß die freien Valenzen sich inzwischen bimolekular absättigen. Es entstehen Bis-naphto-diflaven-diyle.

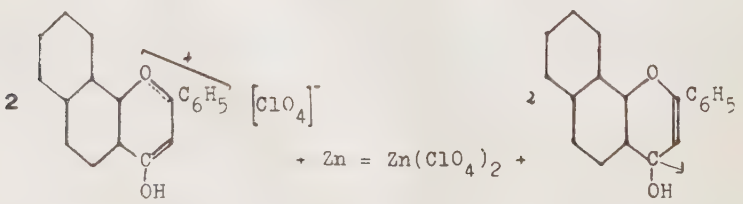
Wie schon früher bemerkt, nimmt das 3,3′-Dimethyl-β-naphto-diflavylen eine Sonderstellung ein. Es ist in festem Zustand hellgelb, zeigt aber auch in Lösung nur eine schwach gelbe Farbe. Der Grund liegt hier vor allem in dem räumlichen Bau der Verbindung. Für die anderen Verbindungen wurde ohne weiteres angenommen, daß die freien Valenzen im Molekül sich in cis-Stellung befinden. Bei dem 3,3′-Dimethyl-β-naphto-diflavylen müssen sich dagegen aus räumlichen Gründen die freien Valenzen in trans-Stellung befinden:



Hier stehen der bimolekularen Absättigung der freien Valenzen große Schwierigkeiten entgegen. Diese Verbindung lagert sich daher trotz der substituierten 3-Stellung in die valenztautomere Form mit Doppelbindung in 4,4′-Stellung um. Aber im Gegensatz zu den anderen in 3-Stellung nicht substituierten Naphto-diflavylenen kann diese Umlagerung nur außerordentlich langsam erfolgen. Deshalb kristallisiert diese Verbindung bei der Herstellung erst nach tagelangem Stehen und zeigt nicht wie die valenztautomeren Naphto-diflavylene die intensive Farbe der Kristalle und Lösungen.

Die Bildung der Naphto-diflavylene aus den Naphto-flavoniumsalzen.

Bei der Entladung der Naphto-flavoniumsalze mit Zink, die zu Naphto-diflavylenen führt, bilden sich zunächst freie Radikale des Typs:



die den am Zink auftretenden roten Schlieren entsprechen, und die sich zu Pinakonen dimerisieren. Diese Pinakone während der Re-

aktion abzufangen, gelang nicht; aber daß diese Verbindungen tatsächlich als Zwischenprodukte auftreten, geht aus Versuchen hervor, die mit Salzen ungesättigter Ketone ausgeführt wurden. Schon in der Einleitung wurde erwähnt, daß die γ-Pyroniumsalze und ihre Derivate im Aufbau große Ähnlichkeit mit den Salzen der ungesättigten Ketone aufweisen.

So wurden die Perchlorate von

Benzalacetophenon
Anisalacetophenon
Dibenzalaceton

nach der gleichen Entladungsreaktion behandelt wie die Naphtoflavoniumperchlorate. Bei der Zugabe von Zink zu der acetonischen Lösung von Benzal- und Anisal-acetophenon-perchlorat tritt keine Farberscheinung auf. Vielmehr setzt sofort eine starke Gasentwicklung ein (H!), gleichzeitig scheidet sich eine farblose, in schönen Nadeln kristallisierte Verbindung ab. Diese beiden Verbindungen erwiesen sich als identisch mit den Substanzen, die man bei der Reduktion des Benzal- resp. Anisal-acetophenons in Eisessig mit Zink erhielt. Die Perchlorate dieser beiden nur schwach basischen Ketone sind in Aceton bereits weitgehend in Keton und Überchlorsäure gespalten. Bei Zugabe von Zink wird dann lediglich die freie Überchlorsäure gebunden. Die Hydrolyse des Perchlorats wird dadurch vollständig. Gleichzeitig wird das rückgebildete Keton von dem nascierenden Wasserstoff reduziert.

Anders verhält sich das Perchlorat des Dibenzalacetons. Hier treten bei Zugabe von Zink zu der acetonischen Lösung sofort am Zink rote Schlieren auf. Die Lösung erwärmt sich etwas. Eine Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Nach kurzer Zeit hellt sich die dunkelrote Lösung auf, bis sie nur noch eine schwach gelbe Farbe zeigt. Dann setzt plötzlich die Ausscheidung einer voluminösen, schön kristallisierten farblosen Verbindung ein (Schmelzpunkt aus Toluol 221°). Diese Substanz ist nicht identisch mit dem Reduktionsprodukt des Dibenzalacetons aus Eisessig mit Zink (Schmelzpunkt 265°). Die Analyse dieser Verbindung ergab die Bruttoformel $C_{34}H_{28}O$. Die Verbindung mußte also aus dem zunächst gebildeten Pinakon ($C_{34}H_{30}O_2$) durch Wasserabspaltung entstanden sein.

Die erste Phase der Entladungsreaktion der Naphto-flavoniumsalze führt also zu Verbindungen des Pinakontyps.

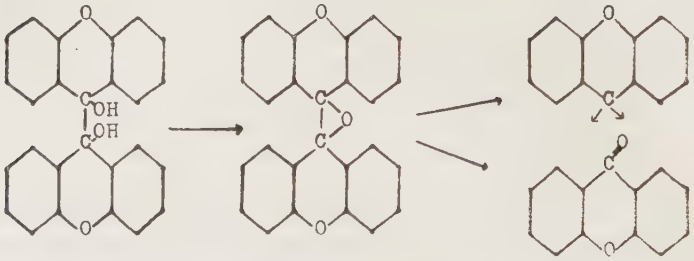
Für die Bildung der Naphto-diflavylene aus diesen Pinakonen waren verschiedene Möglichkeiten denkbar.

Bergmann behandelte das Xanthopinakon mit Acetylchlorid[29]) und erhielt dabei Dixanthylen, Xanthon und ein Peroxyd, das er als

[29]) Bergmann: Ann. 487, 238.

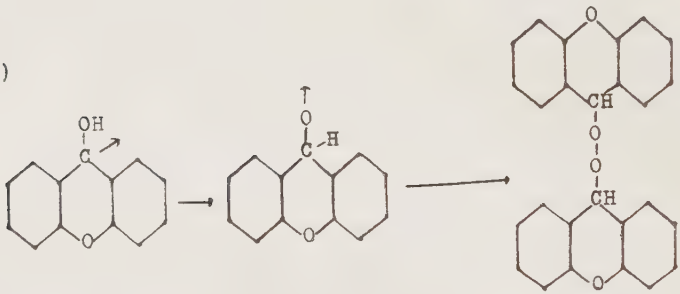
Xanthyliumperoxyd identifizieren konnte. Bergmann nimmt an, daß diese Verbindungen sich aus dem Xanthopinakon in zwei parallel laufenden Reaktionen bilden:

I)



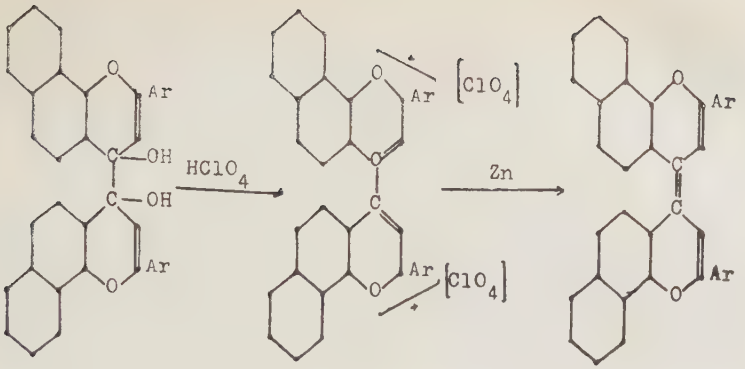
Das zunächst entstehende Methylenradikal dimerisiert sich zu Dixanthylen.

II)



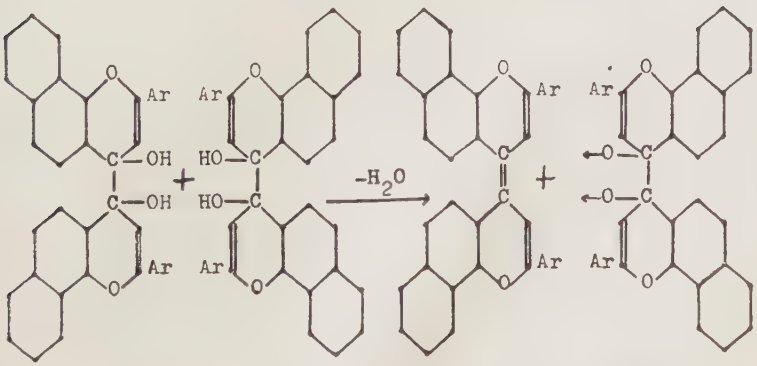
Es lag die Vermutung nahe, daß die dem Dixanthylen vollkommen analog gebauten Naphto-diflavylene sich aus den Pinakonen in einer analogen Reaktion bilden. Diese Vermutung konnte jedoch nicht bestätigt werden. Man erhält bei der Entladung der Naphto-flavoniumsalze nicht mehr die geringsten Spuren von Naphto-flavon; während nach der obigen Bildungsweise sich die Naphto-flavone in der gleichen Menge wie die Naphto-diflavylene zurückbilden müßten.

Man könnte ferner annehmen, daß sich die Pinakone, die man ja auch als Pseudobasen der Salze der Naphto-diflavylene auffassen kann, sich mit überschüssiger Säure zu Salzen vereinigen (sie wären identisch mit den Salzen der Naphto-diflavylene), die dann in einer zweiten Entladungsreaktion mit Zink Naphto-diflavylene bilden.



Aber auch diese Möglichkeit scheidet auf Grund der folgenden Überlegungen aus: Die Entladung der Salze der Naphto-diflavylene mit Zink verläuft außerordentlich langsam (vgl. S. 00) und ist oft erst nach tagelangem Stehen beendet. Die Bildung der Naphto-diflavylene bei der zu untersuchenden Entladungsreaktion der Naphto-flavoniumsalze dagegen setzt plötzlich ein und kommt in wenigen Minuten bereits zum Stillstand. Außerdem sind die Diperchlorate der Naphto-diflavylene in Aceton unlöslich, und es müßten daher wenigstens Spuren dieser Salze zur Ausscheidung gelangen, was jedoch niemals beobachtet wurde.

Schließlich können die zunächst gebildeten Pinakone auch in bimolekularer Reaktion Wasser abspalten, wobei gleichzeitig eine Disproportionierung eintritt:



Die theoretische Ausbeute an Naphto-diflavylen beträgt nach diesem Reaktionsverlauf noch nicht 50 Prozent der angewandten Menge Naphto-flavon und tatsächlich konnte auch in keinem Versuch eine größere Ausbeute an Naphto-diflavylen erzielt werden. Ferner ge-

lingt es, auch das nach der obigen Gleichung geforderte zweite Reaktionsprodukt zu fassen. Fällt man nämlich sofort nach dem Absaugen des ausgeschiedenen Naphto-diflavylens die Mutterlauge der Entladungsreaktion mit Wasser, so erhält man ein amorphes Produkt, das zwar nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, das aber nach den üblichen, früher beschriebenen Herstellungsmethoden ein Perchlorat und Eisenchloriddoppelsalz bildet, die mit den Salzen des entsprechenden Naphto-diflavylens identisch sind.

Die Wasserabspaltung und die Disproprotionierung der Pinakone tritt um so leichter ein, je schwächer basisch das Naphtoflavon und das entsprechende Naphtodiflavylen ist. So erhält man aus dem sehr schwach basischen 3-Phenyl-α-naphtoflavon eine Ausbeute von ca. 45 Prozent Naphto-diflavylen und ca. 45 Prozent der Sauerstoffhaltigen Verbindung, während die Ausbeute bei dem stark basischen α-Naphtoflavon nur ca. 5—10 Prozent beträgt.

Experimenteller Teil.

1. β-Aceto-α-naphtol.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben erhitzt man 30 g Eisessig, 30 g wasserfreies Zinkchlorid und 45 g Essigsäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung des Zinkchlorids und trägt dann 60 g α-Naphtol ein. Die Lösung färbt sich intensiv rot. Man hält das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden und gießt es dann noch heiß in warmes Wasser (um vorzeitiges Erstarren zu verhindern) und rührt das ausgeschiedene rote Öl zur Entfernung des Zinkchlorids gut um. Es erstarrt beim Erkalten zu einem roten Kristallbrei. Dieser Kristallbrei wird zur Entfernung des roten beigementen Farbstoffes mit wenig kaltem Alkohol gut durchgeknetet, scharf abgesaugt und auf dem Filter noch verschiedentlich mit kaltem Alkohol gewaschen. Der rote Farbstoff geht dabei vollständig in Lösung und es hinterbleibt ein grünlich-gelbes Kristallpulver. Das β-Aceton-α-naphtol ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus wenig Alkohol schwach grünliche Blättchen. Schmp. 101—103° Ausbeuten: 70%.

(Witt & Braun, Ber. 47, 3216.)

2. β-Benzal-α-naphtol.

In einem 1—1,5 l Rundkolben löst man 100 g β-Aceto-α-naphtol und 70 g Benzaldehyd in 600 ccm Alkohol und gibt langsam 200 g 50%ige Natronlauge hinzu. Bei der Zugabe der Natronlauge erwärmt sich das Reaktionsgemisch und färbt sich bald dunkelrot. Man erhitzt ca. eine Stunde auf dem Wasserbad und gießt dann die heiße Lösung in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure. Die dabei ausfallende gelbrote Substanz scheidet sich bisweilen ölig ab, erstarrt aber bald. Sie besteht aus β-Benzal-aceto-α-naphtol und unverändertem β-Aceto-α-naphtol. Man saugt das Gemisch nach einigem Stehen scharf ab und kocht es zur Entfernung des unveränderten β-Aceto-α-naphtols mit heißem Alkohol aus. Die so gereinigte Substanz ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus dem Alkohol, der zum Auskochen benutzt wurde, kann das unveränderte β-Aceto-α-naphtol durch Zugabe von Wasser zurückgewonnen werden. Ausbeute: 70 bis 80%. (Gruson, Diss. Techn. Hochsch. Berlin.)

3. α-Naphto-flavanon.

100 g β-Benzal-aceto-α-naphtol werden in 300 ccm heißem Alkohol aufgeschlämmt und 30 ccm 10%ige Natronlauge hinzugegeben.

Die Reaktion soll in einem möglichst kleinen Gefäß ausgeführt werden (Runndkolben mit engem Hals), damit ein möglichst kleines Luftvolumen über der Lösung steht; sonst färbt sich das Reaktionsgemisch durch Oxydation des z. T. noch vorhandenen oder durch Zersetzung gebildeten β-Aceto-α-naphtols schnell dunkel. Man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbad, bis das β-Benzal-aceto-α-naphtol vollständig in Lösung gegangen ist. Dann kühlt man die Lösung durch Einstellung in kaltes Wasser ab und bringt das α-Naphto-flavanon durch Reiben mit einem Glasstab zur Kristallisation. Da die Kristallisationsgeschwindigkeit des α-Naphto-flavanons ziemlich klein ist, läßt man die Lösung über Nacht stehen und saugt dann das ausgeschiedene, meist durch Zersetzungsprodukte des β-Aceto-α-naphtols dunkelbraun gefärbte, grobe Kristallpulver ab. Es wird auf dem Filter mit Methanol gewaschen und kann ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet werden. Ausbeute: 70%.

(Gruson, Diss. T. H. Berlin.)

4. α-Naphto-flavon.

In einem 1—1,5 l Rundkolben werden 60 g α-Naphto-flavanon in 400 ccm heißem Benzol gelöst. In die 40—50° warme Lösung werden nach und nach 200 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Bei der Zugabe von PCl_5 beginnt sofort eine starke Chlorwasserstoffentwicklung, gleichzeitig scheidet sich eine braunrote Substanz, das Phosphorpentachloriddoppelsalz des α-Naphtoflavons, ab. Das Reaktionsgemisch wird mit Ligroin verdünnt und durch ein aufgesetztes Chlorcalziumrohr vor Feuchtigkeit geschützt. Dann erwärmt man zur Vervollständigung der Reaktion 20 Minuten auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen saugt man scharf ab (Abzug!) und wäscht auf dem Filter zur Entfernung des Benzols mit Petroläther. Das Phosphorpentachloriddoppelsalz wird durch langsames Eintragen in ein Alkohol-Wassergemisch zersetzt. Hierbei tritt eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein (Abzug!), und die Lösung erwärmt sich stark. Das α-Naphto-flavon scheidet sich zuerst ölig ab, erstarrt aber bald zu einer gelbroten Masse. Die Reinigung erfolgt am besten über das Perchlorat (siehe dort) oder durch Umkristallisieren aus Alkohol, glänzende, farblose Blättchen. Schmp. 154—156°. Ausbeute: 80 bis 90%.

5. α-Naphto-flavoniumperchlorat.

In einem Erlenmeyer werden 5 g α-Naphto-flavon in 25 ccm Aceton heiß gelöst, filtriert und tropfenweise 3 g 70%ige Überchlorsäure und 2 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann kristallisiert das Perchlorat. Zur Vervollständigung der Fällung gibt man noch ca. 10 ccm Äther hinzu. Nach dem Absaugen wird das Perchlorat auf dem Filter mit Äther gewaschen. Gelbes Kristallpulver, unlöslich in Benzol, Äther, Eisessig. Sehr schwer löslich in Aceton. Zersetzungsp. 265—268° unscharf.

0,1413 g Subst.: 57,1 mg AgCl
$C_{19}H_{13}O_6Cl$ gef. 10,0% Cl ber. 9,53% Cl

Hydrolyse: 1 g α-Naphto-flavoniumperchlorat wird in 10 bis 15 ccm Aceton aufgeschlämmt und zum Sieden erhitzt. Dann gibt man vorsichtig tropfenweise Wasser hinzu. Der Perchlorat geht vollständig in Lösung. Bei weiterer Zugabe von Wasser scheidet sich das Naphto-flavon in wunderschönen, glänzenden Blättchen ab. Man kann auf diese Weise das α-Naphto-flavon außerordentlich rein erhalten.

6. α-Naphto-diflavylen.

In einem 200 ccm Erlenmeyer werden 5 g α-Naphto-flavon in 100 ccm kaltem Aceton gelöst und mit etwas Zinkstaub versetzt. Dann gibt man 2,5—3 g rauchende Salzsäure hinzu und schüttelt gut um. Bisweilen scheidet sich etwas von dem gebildeten salzsaurem Salz ab; es geht aber sehr schnell wieder in Lösung. Die Lösung färbt sich vom Zink ausgehend leuchtend rot und wird bald schwarzrot. Dann beginnt die Ausscheidung des roten α-Naphto-diflavylens. Die Lösung hellt sich dabei wieder etwas auf. Man läßt noch einige Minuten stehen und saugt dann die ausgeschiedenen Kristalle ab. Die Lösung darf während der Reaktion nicht erwärmt werden, auch ist ein größerer Überschuß von Salzsäure zu vermeiden. Der Zinkstaub darf nicht durch Zinkwolle ersetzt werden. Die Zinkwolle überzieht sich schnell mit ausgeschiedenen Kristallen von Naphto-diflavylen und die Reaktion kommt zum Stillstand. Dieser Übelstand wird bei Zinkstaub, der eine größere Oberfläche hat, vermieden. Das α-Naphto-diflavylen wird aus Nitrobenzol-Alkohol oder Brombenzol-Alkohol umkristallisiert. Rote fettige Nadeln mit silbernem Oberflächenglanz; schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schmp. 254—255°. Ausbeute: 10—15%.

Aus der Mutterlauge scheidet sich durch Zugabe von Wasser ein rotes Öl ab, das beim Verreiben mit Alkohol erstarrt. Es konnte nicht näher identifiziert werden.

0,1940 g Subst.: 0,6321 g CO_2, 0,0876 g H_2O
$C_{38}H_{24}O_2$ gef. 88,9% C ber. 89,1% C
5,0% H 4,7% H

7. Diperchlorat des α-Naphto-diflavylens aus Benzol: Man löst das α-Naphto-diflavylen in heißem Benzol und gibt zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid. Das Diperchlorat scheidet sich in einer dunkelroten öligen Schicht am Boden des Gefäßes ab. Man dekantiert die darüberstehende gelblichrote Benzolschicht ab und verreibt den öligen Rückstand mit kaltem Eisessig. Er erstarrt zu einem feinen, roten Kistallpulver. Zur Analyse umkristallisieren aus viel Eisessig. Zersetzungsp. 301° unter lebhafter Verpuffung. Ausbeute: 90%.

aus Eisessig: Man schlämmt das α-Naphto-diflavylen in der zehnfachen Menge heißem Eisessig auf und gibt tropfenweise die berechnete Menge Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid hinzu. Die Lösung ist dunkelrot gefärbt. Beim Stehen kristallisiert das Diperchlorat in sehr reinen, feinen roten Nadeln. Ausbeute: 90—95%.

0,1763 g Subst.: 0,0737 g AgCl
$C_{38}H_{24}O_{10}Cl_2$ gef. 10,3% Cl ber. 9,95% Cl

8. Hexabromid von α-Naphto-diflavylen.

Man schlämmt 0,5 g α-Naphto-diflavylen in viel heißem Eisessig auf und gibt 2—3 Tropfen Brom hinzu. Es tritt sofort Reaktion ein, und das Hexabromid scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber beim Reiben mit einem Glasstab zu einem dunkelroten Kristallpulver. Zur Reinigung auskochen mit Eisessig. Zersetzungsp. 282°. Ausbeute: fast theoretisch.

0,1396 g Subst.: 0,1544 g AgBr
$C_{38}H_{24}O_2Br_6$ gef. 47,1% Br ber. 46,9% Br

9. β-Naphtyl-acetat.

200 g β-Naphtol, 200 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreies Natriumacetat werden im Rundkolben 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die Lösung noch heiß in kaltes Wasser gegossen. Dabei scheidet sich der Ester als Öl ab, das durch Verunreinigungen mehr oder weniger rötlich gefärbt ist. Es erstarrt beim Abkühlen zu harten Stücken, die abgesaugt und durch Schmelzen und Wiedererstarrenlassen größtenteils von dem eingeschlossenen Wasser befreit werden. Nach 1—2tägigem Liegen an der Luft läßt sich das Produkt leicht pulvern. Es ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute: 95%. (Hallbauer, Diss. Univ. Berlin)

10. α-Aceto-β-naphtol.

200 g feingepulvertes β-Naphtylacetat werden in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, soweit das in der Kälte möglich ist und zunächst ohne äußere Kühlung allmählich mit 200 g Aluminiumchlorid versetzt. Wenn ca. die Hälfte des feingepulverten Aluminiumchlorids eingetragen ist, beginnt eine starke Gasentwicklung, die Masse erwärmt sich und muß nun von außen gekühlt werden. Nach vollständiger Eintragung des Aluminiumchlorids erwärmt man das zäh gewordene Reaktionsgemisch 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, destilliert dann den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt noch 3—4 Stunden im Ölbad auf 130°. Die Chlorwasserstoffentwicklung ist dann nur noch schwach. Der Kolbeninhalt besteht aus einem hellbraunen, glasigen Produkt, einem Aluminiumchloriddoppelsalz. Es wird noch warm mit kaltem Wasser unter gleichzeitiger äußerer Kühlung zersetzt. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, wäscht man das rotbraune schmierige Produkt wiederholt mit kaltem Wasser aus. Das Rohprodukt zerfällt beim

Liegen an der Luft allmählich in ein gelbliches Kristallpulver. Es kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden. Ausbeute: 50—60%.

(Hallbauer, Diss. Univ. Berlin)

11. β-Naphto-flavanon.

160 g α-Aceto-β-naphtol werden in 250—300 ccm Alkohol gelöst und 100 g Benzaldehyd zugegeben. Dann trägt man langsam 150 g 50-prozentige Natronlauge ein. Dabei erwärmt sich die Masse und muß von außen gekühlt werden. Sie färbt sich allmählich dunkelrot und erstarrt zu roten Kristallen, dem Natriumsalz des Oxychalkons. Man läßt das Gemisch stehen und spült es nach 12 Stunden in viel kaltes Wasser. Dabei scheidet sich ein rötlichgelber Niederschlag aus, der nach längerem Stehen leicht filtrierbar ist. Man saugt scharf ab und trocknet auf dem Wasserbad. Das Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute: 80—90%.

(Hallbauer, Diss. Univ. Berlin)

12. β-Naphto-flavon.

50 g β-Naphto-flavanon werden in einem 1 l Rundkolben in 300 bis 400 ccm Xylol heiß gelöst und in die heiße Lösung 175 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Die Reaktion tritt erst bei höherer Temperatur ein. Man erhitzt die Mischung ca. 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden, verdünnt die Masse erforderlichenfalls noch mit Ligroin oder Petroläther und saugt das ausgeschiedene Phosphorpentachloriddoppelsalz schnell ab. (Abzug!). Zur Entfernung des Xylols wäscht man einige Male mit Petroläther nach. Die gelbe Doppelverbindung wird durch Eintragen in heißes Wasser zersetzt. Tritt die Zersetzung nicht sofort ein, so gibt man zu dem Wasser etwas Ammoniak hinzu. Das β-Naphto-flavon scheidet sich zunächst ölig ab, erstarrt aber bald kristallin. Es wird am besten über das Perchlorat gereinigt. Aus Alkohol: lange, farblose Nadeln. Schmp. 163°. Ausbeute: 70%.

13. β-Naphto-flavoniumperchlorat.

5 g β-Naphto-flavon werden in 30 ccm Aceton gelöst, soweit das möglich ist und tropfenweise 3 g 70%ige Überchlorsäure und 2 g Essigsäureanhydrid hinzugegeben. Das β-Naphto-flavoniumperchlorat scheidet sich meistens sofort als gelbes Kristallpulver ab. Es wird abgesaugt und auf dem Filter mit Aceton gewaschen. Zersetzungsp. unscharf bei 256°. Das Perchlorat ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: fast theoretisch.

0,1593 g Subst.: 0,0667 g AgCl

$C_{19}H_{13}O_6Cl$ gef. 10,2% Cl ber. 9,5% Cl

14. β-Naphto-diflavylen.

5 g β-Naphto-flavon werden in 100 ccm Aceton vollständig gelöst und mit Zinkwolle oder Zinkstaub versetzt. Dann gibt man 2,5 g Rauchende Salzsäure hinzu. Die Lösung färbt sich vom Zink aus-

gehend leuchtend rot und wird bald schwarzrot. Aus dieser Lösung scheiden sich auch bei längerem Stehen keine Kristalle ab. Man gibt daher einige Magnesiumspäne hinzu und kann dann durch Reiben mit einem Glasstab das β-Naphto-diflavylen zur Ausscheidung bringen. Es scheidet sich an den Wandungen des Gefäßes als tiefviolettes, metallisch glänzendes Kristallpulver ab. Nach kurzem Stehen saugt man ab und wäscht auf dem Filter mit Aceton. Umkristallisieren aus Nitrobenzol-Alkohol oder Brombenzol-Alkohol. Ausbeute: höchstens 10%. Schmp. 264°.

0,2167 g Subst.:	0,7095 g CO_2,	0,0871 g H_2O
$C_{38}H_{24}O_2$	gef. 89,3% C	ber. 89,1% C
	4,5% H	4,7% H

15. Diperchlorat von β-Naphto-diflavylen.

Die Herstellung erfolgt aus Benzol oder Eisessig wie bei dem Diperchlorat des α-Naphto-diflavylens unter Nr. 7 beschrieben. Ausbeute: fast theoretisch. Feines, rotes Kristallpulver, Zersetzungsp. 299°. Zur Analyse umkristallisieren aus viel Eisessig.

0,1432 g Subst.:	0,0591 g AgCl	
$C_{38}H_{24}O_{10}Cl_2$	gef. 10,2% Cl	ber. 10,0% Cl

16. Hexabromid von β-Naphto-diflavylen.

Herstellung nach der unter Nr. 8 gegebenen Vorschrift, in fast theoretischer Ausbeute. Feines rotes Kristallpulver. Schmp. resp. Zersetzungsp. unscharf bei 205—210°.

17. β-Propio-α-naphtol.

75 g Propionsäure, 46 g Propionsäurechlorid, 48 g Propionsaures Natrium und 100 g wasserfreies Zinkchlorid werden langsam im Öl- oder Paraffinbad auf ca. 170—180° erhitzt und dann 145 g α-Naphtol eingetragen. Man hält noch ca. 20—30 Minuten bei dieser Temperatur und gießt das Reaktionsprodukt, nachdem es etwas abgekühlt ist, in kaltes Wasser. Dabei scheidet sich eine rote, ölige Schicht ab, die bei häufigem Umrühren allmählich zu einer kristallinen Masse erstarrt. Man dekantiert das Wasser ab und knetet das Rohprodukt zur Entfernung des beigemengten roten Farbstoffes mit kaltem Alkohol durch. Der rote Farbstoff geht in Lösung, und man erhält nach dem Absaugen und öfteren Auswaschen mit kaltem Alkohol ein gelblich-grünes Kristallpulver, das zur Weiterverarbeitung genügend rein ist. Aus Alkohol kristallisiert es in grünlich-gelblichen, fettigen Blättchen. Schmp. 81°. Ausbeute: 70—80%.

18. 3-Methyl-α-naphto-flavon.

14 g Benzoylchlorid und 21,5 g Natriumbenzoat (oder 22,7 g Benzoesäureanhydrid und 7,2 g Natriumbenzoat) werden in einem Rundkolben mit weitem Hals über kleiner Flamme auf ca. 100° erhitzt und 10 g β-Propio-α-naphtol hinzugegeben. Man erhitzt dann lang-

sam weiter unter Umrühren mit einem Thermometer auf ca. 220 bis 240°, wobei das Reaktionsgemisch allmählich flüssig wird. Man arbeitet zweckmäßig unter dem Abzug, weil die bei der Reaktion gebildete Benzoesäure bei der hohen Temperatur heraussublimiert, und die Dämpfe stark zum Husten reizen. Man hält das Reaktionsgemisch noch ca. 1/2—3/4 Stunde bei 220—240° und läßt dann unter Umrühren erkalten. Die Masse erstarrt zu harten Stücken, die zerkleinert und zur Entfernung der noch vorhandenen Benzoesäure mit conzentrierter Sodalösung ausgekocht werden. Dann saugt man das Produkt ab und wäscht auf dem Filter zur Entfernung des Natriumbenzoats und Natriumcarbonats öfters mit heißem Wasser aus. Das Rohprodukt ist schon sehr rein. Aus Toluol-Petroläther erhält man das 3-Methyl-α-naphto-flavon in farblosen, stark verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177°. Gut löslich in heißem Alkohol, Toluol, Aceton, Äther, etwas schwerer in heißem Benzol. Unlöslich in Ligroin und Petroläther. Ausbeute: fast theoretisch.

0,1512 g Subst.:	0,4618 g CO_2,	0,0672 g H_2O
$C_{20}H_{14}O_2$	gef. 83,3% C	ber. 83,8% C
	5,0% H	4,9% H

19. 3-Methyl-α-naphto-flavoniumperchlorat.

Das 3-Methyl-α-naphto-flavon wird in der 5-fachen Menge heißem Eisessig gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Perchlorat in schönen gelben Nadeln und Stäbchen aus, die bei 255° lebhaft verpuffen. Ausbeute: 90%. Zur Analyse umkristallisieren aus Eisessig.

0,1834 g Subst.:	0,0712 g AgCl	
$C_{20}H_{15}O_6Cl$	gef. 9,6% Cl	ber. 9,2% Cl

20. Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl.

5 g 3-Methyl-α-naphto-flavon werden in 100 ccm kaltem Aceton gelöst, mit Zinkstaub versetzt und unter Umschütteln 2,5 g rauchende Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung färbt sich sofort vom Zink ausgehend leuchtend rot und wird nach kurzer Zeit schwarzrot. Dann setzt plötzlich die Ausscheidung einer gelben, kristallinen Verbindung ein, die in wenigen Minuten beendet ist. Man läßt kurze Zeit stehen. Der spezifisch schwere Zinkstaub setzt sich am Boden des Gefäßes ab, während der größte Teil des gebildeten Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl in der Lösung suspendiert bleibt. Durch vorsichtiges Dekantieren kann man einen Teil des Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl frei von Zinkstaub erhalten. Dieser Teil ist nach dem Auskochen mit Alkohol bereits sehr rein. Der Rest wird zusammen mit dem Zinkstaub abgesaugt. Zur Reinigung löst man die Substanz in Benzol, filtriert vom Zinkstaub ab und fällt die teilweise oxydierte Lösung mit Überchlorsäure (vgl. nächstes Präparat). Das reine Diperchlorat wird in trockenem Äther aufgeschlämmt und

mit einer filtrierten, ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid versetzt. Hierbei scheidet sich das Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl in schönen gelben Nadeln ab, die unter Violettfärbung bei 258° schmelzen. Gut löslich in heißem Chloroform, Brombenzol, Xylol, Nitrobenzol. Sehr schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt und zersetzen sich schnell an der Luft. Ausbeute: 40%.

0,1495 g Subst.:	0,4851 g CO_2,	0,0742 g H_2O
$C_{80}H_{56}O_4$	gef. 88,4 % C	ber. 88,9 % C
	5,6 % H	5,2 % H

Aus der vom Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl abgesaugten Lösung wird sofort mit Wasser eine ölige Substanz gefällt, die beim Verreiben mit Alkohol oder Petroläther zu einer gelben amorphen Masse erstarrt. Ausbeute: 40—45%. In Benzol gelöst zeigt sie eine schmutzig gelbrote Farbe. Aus dieser benzolischen Lösung kann man mit Überchlorsäure wie nachstehend beschrieben ein Perchlorat fällen, das identisch ist mit dem Diperchlorat des Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyls.

21. Diperchlorat von Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl

aus Benzol: Man löst das Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl ohne Rücksicht auf evtl. Oxydation in Benzol und versetzt die filtrierte, tiefviolette Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid. Das Diperchlorat scheidet sich ölig am Boden des Gefäßes ab. Man dekantiert die darüberstehende rötlichgelbe Benzolschicht ab und bringt das Diperchlorat durch Verreiben mit Eisessig zur Kristallisation.

aus Eisessig: Man löst das Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl möglichst vollständig in der fünffachen Menge heißem Eisessig und gibt zu der heißen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure. Die Lösung ist tiefrot gefärbt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Diperchlorat in reinen, schönen, zinnoberroten Nadeln ab, die bei 295—296° lebhaft verpuffen. Ausbeute: 80—90%.

0,1232 g Subst.:	0,0468 g AgCl	
$C_{40}H_{28}O_{10}Cl_2$	gef. 9,4% Cl	ber. 9,57% Cl

22. Hexabromid von Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl.

Diese Verbindung wird als zinnoberrotes Kristallpulver aus Eisessiglösung mit Brom wie unter Nr. 8 beschrieben in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Sie zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt.

0,0738 g Subst.:	0,0812 g AgBr	
$C_{40}H_{28}O_2Br_6$	gef. 46,8% Br	ber. 47,0% Br

23. Eisenchloriddoppelsalz von Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl.

Man schlämmt das Bis-3,3'-Dimethyl-α-naphto-diflavendiyl in heißem Essigsäureanhydrid auf und versetzt die heiße Lösung tropfenweise mit einer conzentrierten Lösung von Eisenchlorid. Es tritt sofort eine heftige, explosionsartige Reaktion ein. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Man gibt noch so lange Eisenchlorid hinzu, bis die Reaktion nur noch schwach ist und läßt die Lösung dann stehen. Beim Erkalten scheidet sich das Eisenchloriddoppelsalz in schönen, zinnoberroten Kristallen mit metallischem, gelben Oberflächenglanz ab, die unter 300° sich weder zersetzen noch schmelzen. Ausbeute: 70%.

0,1452 g Subst.:	0,1732 g AgCl	
$C_{40}H_{28}O_2Cl_8Fe_2$	gef. 29,5% Cl	ber. 30,3% Cl

24. 2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-chromon.

26 g Anissaures Natrium, 17 g Anisylchlorid und 10 g β-Propio-α-naphtol werden nach genau der gleichen Vorschrift wie bei 3-Methyl-α-naphto-flavon unter Nr. 18 beschrieben kondensiert. Auch hier ist das Rohprodukt schon sehr rein. Die Ausbeute beträgt 90%. Aus Toluol-Petroläther erhält man schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 167°.

0,2102 g Subst.:	0,6150 g CO_2,	0,0959 g H_2O
$C_{21}H_{16}O_3$	gef. 79,1% C	ber. 79,7% C
	5,0% H	5,1% H

25. 2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-chromoniumperchlorat.

Man löst das 2-Anisyl-3-methyl-α-naphto-chromon in der 4- bis 5-fachen Menge heißem Eisessig und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure hinzu. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Nach längerem Stehen kristallisiert das Perchlorat in langen, verfilzten, kanariengelben Nadeln, die keinen scharfen Zersetzungspunkt zeigen. Ausbeute: 80—85%.

0,2083 g Subst.:	0,0732 g AgCl	
$C_{21}H_{17}O_7Cl$	gef. 8,7% Cl	ber. 8,5% Cl

26. β-Phenylaceto-α-naphtol.

20 g Phenylessigsäure, 10 g Phenylessigsäurechlorid, 10 g Phenylessigsaures Natrium und 20 g wasserfreies Zinkchlorid werden in einem Rundkolben im Öl- oder Paraffinbad auf 170—190° erhitzt, dann 23 g α-Naphtol eingetragen und noch ca. 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt ist schmutzigrot gefärbt aber wesentlich heller als bei β-Propio-α-naphtol. Man läßt das Reaktionsgemisch etwas abkühlen und gießt es dann in warmes Wasser. Hierbei scheidet sich ein schmutzigrot gefärbtes Öl ab, das

mit dem Wasser gut umgerührt wird. Es erstarrt beim Erkalten zu einer fettigen, kristallinen Masse. Man dekantiert das Wasser ab und knetet die Kristallmasse mit wenig kaltem Alkohol gut durch. Dann saugt man scharf ab und wäscht auf dem Filter verschiedentlich mit kaltem Alkohol. Das Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das β-Phenyl-aceto-α-naphtol in fettigen Blättchen mit grünlich-violettem Glanz, die bei 96° schmelzen. Ausbeute: 70—80%.

0,1681 g Subst.:	0,5064 g CO_2,	0,0834 g H_2O
$C_{18}H_{14}O_2$	gef. 82,1 % C	ber. 82,5 % C
	5,5 % H	5,3 % H

27. 3-Phenyl-α-naphto-flavon.

18 g Benzolchlorid, 28 g benzoesaures Natrium und 17 g β-Phenylaceto-α-naphtol werden nach genau der gleichen Vorschrift wie bei 3-Methyl-α-naphto-flavon unter Nr. 18 beschrieben kondensiert. Auch hier ist das nach dem Auskochen mit konzentrierter Sodalösung erhaltene Rohprodukt schon sehr rein. Aus Alkohol erhält man das 3-Phenyl-α-naphto-flavon in feinen Blättchen vom Schmelzpunkt 210—211°. Ausbeute: 90%.

0,1859 g Subst.:	0,5852 g CO_2,	0,0839 g H_2O
$C_{25}H_{16}O_2$	gef. 85,8 % C	ber. 86,2 % C
	5,0 % H	4,6 % H

28. 3-Phenyl-α-naphto-flavoniumperchlorat.

Man löst das 3-Phenyl-α-naphto-flavon in der 3—4-fachen Menge heißem Eisessig und gibt etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure hinzu. Die Lösung färbt sich gelb. Nach längerem Stehen kristallisiert das Perchlorat in schönen, gelben Nadeln, die sich bei 252° zersetzen. Ausbeute: 70%.

0,1539 g Subst.:	0,0472 g AgCl	
$C_{25}H_{17}O_6Cl$	gef. 7,6% Cl	ber. 7,9% Cl

29. Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl.

Man löst in einem 200 ccm Erlenmeyer 6 g 3-Phenyl-α-naphto-flavon in 100 ccm kaltem Aceton, versetzt mit Zinkstaub und gibt zu der kalten Lösung 2,5 g rauchende Salzsäure hinzu. Die Lösung färbt sich vom Zink ausgehend leuchtend rot. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung einer weißen, voluminösen Substanz, die in wenigen Minuten beendet ist. Der größte Teil der ausgeschiedenen Kristalle bleibt in der Lösung suspendiert, während der spezifisch schwere Zinkstaub sich am Boden des Gefäßes absetzt. Durch vorsichtiges Dekantieren erhält man den größten Teil des Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyls frei von Zinkstaub. Es wird zur Reinigung verschiedene Male mit Alkohol ausgekocht. Zur Analyse unter Luftabschluß umkristallisieren. Ausbeute: 45—50%. Farblose,

verfilzte Nadeln mit fettiger Oberfläche. Schmp. 242—245°. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt und zersetzen sich schnell an der Luft. Die Kristalle färben sich auch durch Druck violett.

0,1839 g Subst.:	0,6250 g CO_2,	0,0852 g H_2O
$C_{100}H_{64}O_4$	gef. 90,0 % C	ber. 90,4 % C
	5,0 % H	4,8 % H

Aus der vom Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl abgesaugten Lösung erhält man mit Wasser ein öliges Produkt, das mit Alkohol oder Petroläther verrieben zu einer amorphen Masse erstarrt. Ausbeute: 45%.

30. Diperchlorat von Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl.

Man löst das Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl in der 5 fachen Menge Benzol und versetzt mit der berechneten Menge Überchlorsäure. Das Perchlorat scheidet sich als dunkelrotes, verschmiertes Kristallpulver aus, das in Aceton, Äther und Eisessig unter teilweiser Zersetzung löslich ist. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

31. Hexabromid von Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl.

Man löst das Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl in der 4—5 fachen Menge heißem Eisessig und gibt einen Tropfen Brom hinzu. Das Hexabromid scheidet sich häufig zunächst ölig ab, erstarrt aber bald zu einem roten, verschmierten Kristallpulver, das keinen scharfen Zersetzungspunkt zeigt.

32. Eisenchloriddoppelsalz von Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl.

Man löst das Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyl möglichst weitgehend in der 10 fachen Menge heißem Essigsäureanhydrid und versetzt die heiße Lösung tropfenweise mit einer konzentrierten Lösung von Eisenchlorid. Es tritt sofort eine heftige explosionsartige Reaktion ein. Die anfangs violette Lösung färbt sich dunkelrot. Man gibt noch solange Eisenchloridlösung hinzu, bis die Reaktion nur noch schwach ist und läßt dann erkalten. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Eisenchloriddoppelsalz in langen, dunkelroten Nadeln mit metallischem grünen Oberflächenglanz ab, die bei 296—297° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 80—90%. Nach genau der gleichen Vorschrift erhält man aus der amorphen Verbindung, die aus der Mutterlauge des Bis-3,3'-Diphenyl-α-naphto-diflavendiyls mit Wasser gefällt wurde, ein Eisenchloriddoppelsalz, das mit obigem identisch ist.

0,1533 g Subst.:	0,1630 g AgCl	
$C_{50}H_{32}O_2Cl_8Fe_2$	gef. 26,3% Cl	ber. 26,8% Cl

33. β-Naphtolpropionsäureester.

Man gibt zu 70 g β-Naphtol in einem Erlenmeyer langsam 48 g Propionsäurechlorid. Es tritt bald eine Gasentwicklung ein, die man durch Einstellen in warmes Wasser noch beschleunigen kann. Nach vollständiger Zugabe des Propionsäurechlorids ist die Masse ganz flüssig geworden. Bei längerem Stehen erstarrt sie kristallin. Man verreibt dann den gebildeten β-Naphtolpropionsäureester gut mit kaltem Wasser und saugt scharf ab. Er ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Aus sehr wenig Alkohol erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 50°. Ausbeute: fast theoretisch.

34. α-Propio-β-naphtol.

30 g β-Naphtol-propionsäureester werden in einem 300 ccm Rundkolben in 100 ccm Nitrobenzol gelöst, soweit das in der Kälte möglich ist, und langsam 30 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Es tritt eine starke Gasentwicklung und Erwärmung ein. Der Ester geht vollständig in Lösung. Die Lösung ist dunkelrot gefärbt. Man läßt bis zum nächsten Tag mit aufgesetztem Chlorcalziumrohr stehen und gießt dann in kaltes Wasser. Die hellgelbe bis hellbraune Emulsion wird kurze Zeit unter Zugabe von Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt abkühlen und nimmt mit Äther auf. Aus der ätherischen-nitrobenzolischen Lösung extrahiert man das α-Propio-β-naphtol mit 7,5%iger Natronlauge im Schütteltrichter. Die alkalische Lösung des α-Propio-β-naphtolnatrium wird mit Salzsäure neutralisiert. Das Oxy-keton scheidet sich dabei ölig aus, erstarrt aber bei längerem Stehen zu einer kristallinen Masse. Man nimmt mit Äther auf, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Das α-Propio-β-naphtol geht bei 14 mm zwischen 195 und 200° als hellgelbes Öl über, das beim Erkalten zu einer gelblich-weißen Masse erstarrt. Aus wenig verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Ausbeute: 60—65 %.

0,1461 g Subst.:	0,4172 g CO_2,	0,0761 g H_2O
$C_{13}H_{12}O_2$	gef. 77,9 % C	ber. 78,0 % C
	5,8 % H	6,1 % H

35. Benzoylester von α-Propio-β-naphtol.

10 g α-Propio-β-naphtol werden zusammen mit 7,5 g Benzoylchlorid in einem 200 ccm Erlenmeyer mit Wasser aufgeschlämmt und unter Umschütteln tropfenweise mit Natronlauge versetzt. Gleichzeitig wird die Mischung etwas erhitzt. Das Oxy-keton schmilzt hierbei. Die zugegebene Natronlauge wird bei der Reaktion wieder verbraucht. Man muß solange neue Natronlauge zugeben, bis die Lösung dauernd alkalisch bleibt. Dann läßt man erkalten. Nach einiger Zeit erstarrt das Öl zu einer festen kristallinen Masse, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Aus Alkohol erhält man

den Ester in farblosen, langen, verfilzten Nadeln, die bei 78° schmelzen. Ausbeute: 80%.

0,1448 g Subst.:	0,4311 g CO_2,	0,0719 g H_2O
$C_{20}H_{16}O_3$	gef. 79,2 % C	ber. 78,8 % C
	5,4 % H	5,3 % H

36. 3-Methyl-β-naphto-flavon.

28,1 g Benzoylchlorid, 43,3 g benzoesaures Natrium und 19 g α-Propio-β-naphtol werden nach der bei 3-Methyl-α-naphto-flavon unter Nr. 18 beschriebenen Methode kondensiert. Ausbeute: 80 bis 90%. Aus Alkohol erhält schöne Blättchen, die bei 120,5° schmelzen.

0,1488 g Subst.:	0,4555 g CO_2,	0,0709 g H_2O
$C_{20}H_{14}O_2$	gef. 83,5 % C	ber. 83,9 % C
	5,3 % H	4,9 % H

37. 3-Methyl-β-naphto-flavoniumperchlorat.

Man löst das 3-Methyl-β-naphto-flavon in der 3—4 fachen Menge heißem Eisessig und versetzt die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid. Die Lösung färbt sich gelb. Nach kurzem Stehen kristallisiert das Perchlorat in schönen, gelben, zu Rosetten gruppierten Stäbchen, die sich bei 226° zersetzen. Sie sintern schon unterhalb des Zersetzungspunktes. Ausbeute: 80%.

0,1651 g Subst.:	0,0635 g AgCl	
$C_{20}H_{15}O_6Cl$	gef. 9,5% Cl	ber. 9,2% Cl

38. 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen.

5 g 3-Methyl-β-naphto-flavon werden in 50 ccm reinem Aceton gelöst, mit Zinkwolle versetzt und 2,5 g rauchende Salzsäure hinzugegeben. Es tritt eine schwache Gasentwicklung ein, weil das salzsaure Salz in acetonischer Lösung etwas hydrolytisch gespalten ist. Die Lösung färbt sich bald leuchtend rot. Nach tagelangem Stehen kristallisiert aus dieser Lösung eine hellgelbe Substanz, die abgesaugt und auf dem Filter mit Aceton gewaschen wird. Aus Benzol-Methanol kristallisiert das 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen in weißlichgelben Nadeln, die bei 238—240° unter Braunfärbung schmelzen. Ausbeute: ca. 5%.

5,085 mg Subst.:	16,560 mg CO_2,	2,480 mg H_2O
$C_{40}H_{28}O_2$	gef. 88,8 % C	ber. 88,9 % C
	5,4 % H	5,3 % H

39. Bromverbindung von 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen.

Man löst das 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen möglichst weitgehend in der 4 fachen Menge heißem Eisessig und versetzt mit einem Tropfen Brom. Die Bromverbindung scheidet sich schmierig aus, ist aber nach längerem Stehen filtrierbar. Sie ist rot, färbt sich aber beim Liegen an der Luft braun.

40. Eisenchloriddoppelsalz von 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen.

Man löst das 3,3'-Dimethyl-β-naphto-diflavylen so weit wie möglich in der 5—10 fachen Menge Essigsäureanhydrid und gibt zu der heißen Lösung tropfenweise conzentrierte Eisenchloridlösung hinzu. Es tritt sofort eine heftige, explosionsartige Reaktion ein. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Man gibt noch soviel Eisenchloridlösung hinzu, bis die Reaktion nur noch schwach ist und läßt dann erkalten. Das Eisenchloriddoppelsalz scheidet sich in langen, verfilzten, leuchtend roten Nadeln aus, die unter 300° weder schmelzen noch sich zersetzen. Ausbeute: 80—90%.

0,1381 g Subst.: 0,1669 g AgCl
$C_{40}H_{28}O_2Cl_8Fe_2$ gef. 30,0% Cl ber. 30,3% Cl

41. 2-Anisyl-3-methyl-β-naphto-chromon.

26 g anissaures Natrium, 17 g Anisylchlorid und 10 g α-Propio-β-naphtol werden nach der bei 3-Methyl-α-naphto-flavon unter Nr. 18 beschriebenen Methode kondensiert. Aus Benzol-Petroläther erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Ausbeute: 90%.

0,1752 g Subst.: 0,5113 g CO_2, 0,0836 g H_2O
$C_{21}H_{16}O_3$ gef. 79,6% C ber. 79,7% C
5,3% H 5,1% H

42. 2-Anisyl-3-methyl-β-naphto-chromonium-perchlorat.

Man löst das 2-Anisyl-3-methyl-β-naphto-chromon in der 3—4 fachen Menge heißem Eisessig und gibt zu der heißen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure hinzu. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Perchlorat in langen, kanariengelben Nadeln aus, die sich bei 225—226° zersetzen, aber schon unterhalb des Zersetzungspunktes sintern. Ausbeute: 80—90%.

0,1564 g Subst.: 0,0551 g AgCl
$C_{21}H_{17}O_7Cl$ gef. 8,7% Cl ber. 8,5% Cl

43. β-Naphtol-phenylessigsäureester.

36 g β-Naphtol und 38,5 g Phenylessigsäurechlorid werden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, gut durchgeschüttelt und tropfenweise Natronlauge hinzugegeben. Die Lösung wird durch die bei der Reaktion gebildete Salzsäure stets wieder sauer. Man erwärmt und gibt solange Natronlauge hinzu, bis die Lösung bleibend alkalisch reagiert. Dann wird noch kurze Zeit erhitzt. Der gebildete Ester ist zunächst ölig, erstarrt aber beim Abkühlen zu einer festen, kristallinen Masse. Aus Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 83°. Ausbeute: 70% rein.

0,1460 g Subst.: 0,4393 g CO_2, 0,0709 g H_2O
$C_{18}H_{14}O_2$ gef. 82,1% C ber. 82,5% C
5,4% H 5,3% H

44. α-Phenylaceto-β-naphtol.

a) 15 g Phenylacetylchlorid und 15 g β-Naphtol werden in einem 300 ccm Rundkolben in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, soweit das in der Kälte möglich ist, und nach und nach 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktion beginnt erst, wenn eine größere Menge des Aluminiumchlorids eingetragen ist. Dann erwärmt man 3—4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Die Gasentwicklung ist nur noch schwach. Man destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und erhitzt noch einige Stunden auf 110°. Das Reaktionsgemisch bildet dann eine glasige, schaumige Masse, die fast den ganzen Kolben ausfüllt. Man zersetzt die noch warme Mischung unter äußerer Kühlung mit Wasser. Aus der schwarzen schmierigen Masse gewinnt man das α-Phenylaceto-β-naphtol durch Ausziehen mit Ligroin sehr rein. Ausbeute: 25%.

b) 50 g β-Naphtol-phenylessigsäureester werden in 200 ccm Nitrobenzol gelöst, soweit das in der Kälte möglich ist, und langsam 35 bis 40 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Es tritt eine starke Gasentwicklung und Erwärmung ein. Der Ester geht vollständig in Lösung, und die Lösung färbt sich dunkelrot. Man läßt bis zum nächsten Tag stehen und gießt die Lösung dann in kaltes Wasser. Die weißlich-braune Emulsion wird durch Erhitzen auf dem Wasserbad unter Zugabe von etwas Salzsäure geklärt. Nach dem Abkühlen nimmt man mit Äther schnell auf und extrahiert die ätherisch-nitrobenzolische Schicht sofort im Schütteltrichter mit 7,5%iger Natronlauge. Aus der Lösung des Natriumsalzes erhält man das Oxy-keton durch Ansäuern mit Salzsäure als braungefärbtes Öl, das nach einiger Zeit kristallin erstarrt. Reinigung durch Umkristallisieren aus Ligroin oder Benzol-Petroläther. Die Substanz kristallisiert sehr langsam. Eisblumenartige Kristalle. Schmelzpunkt: 93°. Ausbeute: 20—25%.

0,2162 g Subst.:	0,6515 g CO_2,	0,1043 g H_2O
$C_{18}H_{14}O_2$	gef. 82,2% C	ber. 82,4% C
	5,3% H	5,4% H

45. 3-Phenyl-β-naphto-flavon.

14 g Benzoylchlorid, 21,5 g benzoesaures Natrium und 13 g α-Phenylaceto-β-naphtol werden nach der bei 3-Methyl-α-naphtoflavon unter Nr. 18 beschriebenen Methode kondensiert. Die höchste Kondensationstemperatur beträgt hier aber nur 200°. Aus Toluol-Petroläther erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 186°. Ausbeute: 90%.

0,1960 g Subst.:	0,6172 g CO_2,	0,0847 g H_2O
$C_{25}H_{16}O_2$	gef. 85,9% C	ber. 86,2% C
	4,8% H	4,6% H

46. 3-Phenyl-β-naphto-flavoniumperchlorat.

Man löst das 3-Phenyl-β-naphto-flavon in wenig heißem Eisessig und versetzt mit etwas mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure. Die Lösung ist schwach gelb gefärbt. Das Perchlorat scheidet sich erst beim Eindunsten der Lösung als stark verschmiertes Kristallpulver aus.

47. β-Anisalaceto-α-naphtol.

50 g β-Aceto-α-naphtol und 50 g Anisaldehyd werden in 300 ccm Alkohol gelöst und 100 g 50%ige Natronlauge hinzugegeben. Die tiefrote Lösung wird auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einer Stunde läßt man erkalten, gießt das Reaktionsprodukt in ein Gemisch von Eis und rauchender Salzsäure und saugt das ausgeschiedene gelblichrote β-Anisalaceto-α-naphtol nach einigem Stehen ab. Es kann ohne Reinigung weiter verarbeitet werden. Ausbeute: 70%.

(Hallbauer, Diss. Univ. Berlin.)

48. 2-Anisyl-α-naphto-chromanon.

50 g β-Anisalaceto-α-naphtol, 300 ccm Eisessig, 400 ccm 90%ige Ameisensäure und 200 ccm Essigsäureanhydrid werden 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann läßt man erkalten und fällt vorsichtig mit Wasser. Das ausgeschiedene 2-Anisyl-α-naphto-chromanon ist nicht rein; es enthält noch β-Anisalaceto-α-naphtol, das jedoch bei der weiteren Verarbeitung nicht stört.

(Gruson, Diss. T. H. Berlin.)

49. 2-Anisyl-α-naphto-chromon.

50 g des unreinen 2-Anisyl-α-naphto-chromanons werden in 150 ccm Toluol heiß gelöst und in die heiße Lösung 125 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Es tritt eine starke Gasentwicklung ein und ein rotes Phosphorpentachloriddoppelsalz scheidet sich aus. Man verdünnt die Lösung erforderlichenfalls mit Benzin und erwärmt 1—2 Stunden am Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr. Dann saugt man das ausgeschiedene dunkelrote Doppelsalz scharf ab (Abzug!) und wäscht auf dem Filter zur Entfernung des Toluols öfters mit Petroläther aus. Das Phosphorpentachloriddoppelsalz wird durch Eintragen in heißes Wasser zersetzt. (Abzug!). Sollte die Zersetzung nicht sofort eintreten, so gibt man etwas Ammoniak hinzu. Die Reinigung des 2-Anisyl-α-naphto-chromons erfolgt am besten über das Perchlorat. (Vgl. nächstes Präparat.) Ausbeute: 90% Rohprodukt.

50. 2-Anisyl-α-naphto-chromoniumperchlorat.

Man löst das 2-Anisyl-α-naphto-chromon in viel heißem Aceton und versetzt die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Überchlorsäure. Das Perchlorat scheidet sofort als orangegelbes

Kristallpulver aus. Zersetzungspunkt 253—255°. Ausbeute: fast theoretisch.

Zur Hydrolyse wird der Perchlorat in viel heißem Alkohol (nicht Aceton) gelöst und tropfenweise mit Wasser versetzt.

51. β-Acetylaceto-α-naphtol.

8 g β-Aceto-α-naphtol werden in einem Rundkolben am Rückflußkühler in 15 g trocknem Essigester gelöst und 3 g Natrium in feinen Stücken eingetragen. Wenn die anfänglich stürmische Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man zum Sieden. Nach etwa vierstündigem Kochen hat sich eine klare rote Lösung gebildet. Man läßt die Lösung noch mehrere Stunden stehen und gießt sie dann in überschüssige Essigsäure. Durch die Lösung saugt man einen Luftstrom hindurch. Das β-Acetylaceto-α-naphtol scheidet sich dabei in derben Kristallen aus. Es wird abgesaugt und kann ohne Reinigung weiterverarbeitet werden. Ausbeute: 85—90%.

(Wittig, Ann. 446, 155.)

52. 2-Methyl-α-naphto-chromon.

Man löst das β-Acetylaceto-α-naphtol in conzentrierter Schwefelsäure. Dabei tritt sofort Ringschluß ein, und man erhält durch Aus-spritzen mit Wasser das 2-Methyl-α-naphto-chromon. Aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 174°. Ausbeute: theoretisch. (Wittig, Ann. 446, 155.)

53. 2-Methyl-α-naphto-chromoniumperchlorat.

Man löst das 2-Methyl-α-naphto-chromon in der 4—5 fachen Menge heißem Eisessig und gibt zu der heißen Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure und Essigsäureanhydrid hinzu. Das Perchlorat schendet sich nach kurzem Stehen in farblosen, verfilzten Nadeln ab, die keinen scharfen Zersetzungspunkt zeigen.

54. 2,6-Diphenyl-thiopyranon.

40 g Natriumacetat und 50 g Dibenzalaceton werden in 400 ccm 90%igem Alkohol gelöst, und unter Sieden am Rückflußkühler 5 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein Teil des gebildeten 2,6-Diphenyl-thiopyranon scheidet sich beim Erkalten der Lösung kristallin ab. Der Rest wird mit Wasser gefällt. Das Rohprodukt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute: 80—90%.

(Arndt: Ber. 58, 1636.)

55. 2,6-Diphenyl-thiopyron.

56. 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron.

100 g 2,6-Diphenyl-thiopyranon werden in einem Rundkolben in 350 ccm Toluol gelöst und in die 40° warme Lösung nach und nach 400 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid eingetragen. Es tritt sofort eine starke Gasentwicklung ein. Die Lösung erwärmt sich

aber nicht dabei. Nachdem die Reaktion beendet ist, verdünnt man die Masse mit Petroläther und saugt das gelbe bisweilen auch braune Doppelsalz scharf ab. Es wird auf dem Filter mit Petroläther gewaschen und durch Eintragen in verdünnten Alkohol zersetzt. Die verdünnt alkoholische Lösung wird in viel kaltes Wasser gegossen, damit die salzsauren Salze vollkommen hydrolisiert werden. Die ausgeschiedene Substanz besteht fast aus reinem 2,6-Diphenyl-thiopyron.

Zu der Mutterlauge, aus der das Phosphorpentachloriddoppelsalz ausgeschieden wurde, gibt man noch 25—50 g Phosphorpentachlorid und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad. Dann destilliert man einen Teil des Toluols auf dem Sandbad ab. Es entsteht eine neue Fällung, die ebenso wie oben abgesaugt und durch Eintragen in verdünnten Alkohol zersetzt wird. Die Substanz besteht aus ca. $^2/_3$ 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron und $^1/_3$ 2,6-Diphenyl-thiopyron. Rohausbeute: zusammen 95%.

Trennung von 2,6-Diphenyl-thiopyron und 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron.

Man löst das Gemisch der beiden Stoffe in Aceton und gibt etwas mehr als die höchstmögliche Menge Überchlorsäure hinzu. Das 2,6-Diphenyl-thiopyroniumperchlorat scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstab als hellgelbes Kristallpulver ab. Es wird scharf abgesaugt und auf dem Filter öfters mit kaltem Aceton gewaschen. Das Perchlorat wird in viel kaltem Aceton gelöst, zum Sieden erhitzt und die heiße Lösung tropfenweise unter ständigem Umrühren oder Umschütteln mit Wasser versetzt. Das 2,6-Diphenyl-thiopyron scheidet sich dabei in glänzenden reinen Blättchen ab. Schmp.

Die vom 2,6-Diphenyl-thiopyroniumchlorat abgesaugte Mutterlauge und das Aceton, das zum Waschen benutzt wurde, werden vereinigt. Aus der ausgeschiedenen Menge 2,6-Diphenylthiopyron kann man berechnen, wieviel 2,6-Diphenyl-3-chlorthiopyron in dieser Lösung vorhanden ist. Man dampft die acetonische Lösung ein, bis sie ca. 25%ig ist. Sollte sich dabei noch etwas Perchlorat ausscheiden, so muß man die Lösung noch einmal filtrieren. Dann gibt man langsam unter Umrühren mindestens die doppelte Menge Aether hinzu. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich das 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyroniumperchlorat als hellgelbes Kristallpulver ab. Man gibt noch soviel Aether hinzu, bis keine weitere Fällung von Perchlorat mehr eintritt. Das Perchlorat wird dann abgesaugt und auf dem Filter mit Aether gewaschen. Man löst es in heißem Aceton und scheidet durch vorsichtige Zugabe von Wasser das 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron in reinen farblosen Kristallen aus.

57. 2,2′, 6,6′, Tetraphenyl-dithio-dipyrylen.

5 g 2,6-Diphenyl-thiopron werden in 100 ccm Aceton gelöst, mit Zinkstaub versetzt und zu der kalten Lösung langsam 2,5 g rauchende

Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung färbt sich sofort vom Zink ausgehend leuchtend rot. Nach einiger Zeit, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, beginnt die Ausscheidung von metallisch glänzenden Kristallen. Ein Teil der Substanz schlägt sich auf dem Zinkstaub nieder. Nach einigen Minuten saugt man das gebildete 2,2′, 6,6′-Tetraphenyl-dithio-dipyrylen zusammen mit dem Zinkstaub ab. Es wird aus Nitrobenzol/Alkohol oder Brombenzol/Alkohol umkristallisiert und bildet schwarzgrüne Kristalle mit intensivem grünen Oberflächenglanz, die bei 312—313° schmelzen. Ausbeute: 25%.

0,1632 g Subst.:	0,4901 g CO_2,	0,0734 g H_2O
$C_{34}H_{24}S_2$	gef. 81,9% C	ber. 82,2% C
	5,0% H	4,8% H

(nach anderem Verfahren hergestellt von Arndt, Ber. 58, 1633.)

58. 2,2′, 6,6′-Tetraphenyl-3,3′-dichlor-dithio-dipyrylen.

5 g 2,6-Diphenyl-3-chlor-thiopyron werden in 80 ccm kaltem Aceton gelöst, mit Zinkstaub versetzt und 2,5 g rauchende Salzsäure hinzugegeben. Die Lösung färbt sich intensivrot. Nach kurzer Zeit, meist schon nach wenigen Sekunden, scheiden sich glänzende voluminöse, hellrote Kristalle ab. Man läßt noch einige Minuten stehen und saugt dann die ausgeschiedenen Kristalle zusammen mit dem Zinkstaub ab. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol/Petroläther bildet das Thiodipyrylen orangerote Kristalle mit bläulichem Oberflächenglanz, die bei 161—162° unter Dunkelfärbung schmelzen. Ausbeute: fast 50%.

Aus dem Filtrat der Entladung kann mit Wasser nur eine ölige Substanz gefällt werden, die kein Diphenylthiopyron und kein Tetraphenyldichlordithiodipyrylen mehr enthält.

0,1952 g Subst.:	0,5145 g CO_2,	0,0703 g H_2O
$C_{34}H_{22}S_2Cl_2$	gef. 71,9% C	ber. 72,3% C
	4,0% H	3,9% H

59. Versuche mit Benzalacetophenon.

a) Entladung von Benzalacetophenonperchlorat.

Das Benzalacetophenonperchlorat[1]) wird in der 2—3fachen Menge kaltem Aceton gelöst und zu Schlangen gedrehte Zinkwolle hinzugegeben. Es tritt sofort eine starke Gasentwicklung ein, gleichzeitig beginnt die Ausscheidung einer farblosen, kristallinen Substanz. Die Lösung erwärmt sich etwas. Eine Farberscheinung tritt nicht auf. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht auf dem Filter mit wenig kaltem Aceton. Aus Toluol oder Eisessig erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 270—271°.

[1]) Pfeiffer: Molekülverbindungen.

b) Reduktion in Eisessig mit Zink.

Man löst das Benzalacetophenon in der 4—5fachen Menge Eisessig und gibt etwas zu Schlangen gedrehte Zinkwolle hinzu. Dann versetzt man die Lösung mit einigen Tropfen Wasser und erhitzt zum Sieden. Es tritt eine starke Gasentwicklung ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine farblose kristalline Substanz aus, die nach dem Erkalten abgesaugt und auf dem Filter mit Eisessig gewaschen wird. Sie zeigt aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 270° und erweist sich als identisch mit der unter 59a) erhaltenen Verbindung (Mischschmelzpunkt 270°).

60. Versuche mit Anisalacetophenon.

Das Anisalacetophenonperchlorat wird genau wie unter Nr. 59a beschrieben in acetonischer Lösung mit Zinkwolle behandelt. Die Reaktion verläuft vollkommen analog wie beim Benzalacetophenonperchlorat. Man erhält eine farblose Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 227 bis 228° bildet.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man das Anisalacetophenon in Eisessig mit Zinkwolle wie unter 59b beschrieben reduziert.

61. Versuche mit Dibenzalaceton.

a) Entladung des Dibenzalacetonperchlorats.

Das Dibenzalacetonperchlorat wird in der 3—4fachen Menge kaltem reinen Aceton gelöst und etwas Zinkwolle hinzugegeben. Die Lösung erwärmt sich und färbt sich vom Zink ausgehend bald leuchtend rot. Eine Gasentwicklung wie beim Benzal- resp. Anisalacetophenonperchlorat tritt nicht ein. Nach einiger Zeit hellt sich die Lösung auf, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dann beginnt plötzlich die Ausscheidung einer farblosen kristallinen Substanz. Sie wird nach kurzem Stehen abgesaugt, mit Aceton gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Schöne Nadeln, etwas verfilzt vom Schmelzpunkt 221°.

4,858 mg Subst.:	16,035 mg CO_2,	2,750 mg H_2O
$C_{34}H_{28}O$	gef. 90,05 % C	ber. 90,28 % C
	6,33 % H	6,2 % H

b) Reduktion in Eisessig mit Zink.

Man behandelt das Dibenzalaceton, wie unter 59b beschrieben, in Eisessiglösung mit Zinkwolle und erhält eine farblose in Nadeln kristallisierende Substanz, die aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 265—266° zegt. Diese Verbindung ist nicht identisch mit der unter 61a erhaltenen Substanz.

Molekulargewichtsbestimmungen.[2])

Kontrollbestimmung

Naphtalin 14,4037 g
3-Methyl-α-naphtoflavon 0,3614 g (Mber. 286)
$\Delta t = 0{,}598^0$
Mgef. 289,5

Molekulargewichtsbestimmung von

α-Naphtodiflavylen. Mber. 512

Einwagen: 0,1279 g I)
0,3345 g II)
0,8745 g III)

0,000 g		0,1279 g		0,3345 g		0,8745 g	
3,015		3,030		3,125		2,930	
2,870		2,610		2,930		2,710	
2,790		2,490		2,720		2,450	
2,694		2,240		2,515		2,320	
2,600		2,170		2,070		1,910	
2,360		2,185		2,008		1,733	
2,275		2,197		1,995		1,565	
2,267		2,202		2,000		1,506	
2,290		2,199		2,008		1,491	
2,310		2,199		2,010		1,493	
2,313		2,205	2,202	2,009		1,488	
2,320		2,203		2,008	2,007	1,488	1,489
2,323		2,197		2,004		1,490	
2,323		2,203		2,003		1,487	
2,320	2,320	2,204		2,005		1,487	
2,319						1,487	
2,318						1,483	
2,319						1,476	
2,319							
2,320							

I) 13,7413 g Naphtalin
0,1279 g Substanz — Mgef. 544
$\Delta t = 0{,}118^0$

II) 13,7413 g Naphtalin
0,3345 g Substanz — Mgef. 536,6
$\Delta t = 0{,}313^0$

III) 13,7413 g Naphtalin
0,8745 g Substanz — Mgef. 528,4
$\Delta t = 0{,}831^0$

---

[2]) Diese Bestimmungen wurden mit Erlaubnis von Prof. Dr. Bodenstein im physikalisch-chemischen Institut der Universität ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung von

Bis-3,3'-dimethyl-α-naphto-diflavendiyl. Mber. 1080.

Einwagen: 0,254 g
0,402 g
0,5389 g

0,000 g		0,2540 g		0,4020 g		0,5388 g	
3,420		2,960		2,950		3,330	
3,170		2,780		2,790		2,997	
2,900		2,540		2,610		2,640	
2,685		2,320		2,410		2,360	
2,480		2,160		2,235		2,000	
2,338		2,040		2,095		1,885	
2,295		1,993		1,965		1,870	
2,340		2,000		1,925		1,883	
2,352		2,030		1,940		1,885	
2,368		2,048		1,952		1,883	1,883
2,363		2,051		1,959		1,883	
2,363		2,055		1,960		1,882	
2,361		2,053		1,960		1,882	
2,366		2,057		1,958	1,960		
2,364	2,365	2,052	2,053	1,961			
2,365		2,051		1,961			
2,368		2,052		1,962			
2,369		2,054		1,960			
2,365							

I) 10,2748 g Naphtalin
0,254 g Substanz — Mgef. 546
$\Delta t = 0{,}312^0$

II) 10,2748 g Naphtalin
0,402 g Substanz — Mgef. 680
$\Delta t = 0{,}405^0$

III) 10,2748 g Naphtalin
0,5389 g Substanz — Mgef. 740
$\Delta t = 0{,}482^0$

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Simonis für seine wohlwollende Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit im organischen Laboratorium der technischen Hochschule und besonders nach der Beurlaubung von Herrn Prof. Dr. Löwenbein zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. A. Löwenbein danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der technischen Hochschule begonnen und im Fabriklaboratorium der Nordleim G.m.b.H., Berlin, fortgesetzt und beendet.

Lebenslauf.

Ich, Gerda Nordon, wurde am 14. Dezember 1908 in Berlin als Tochter des Kaufmanns Benno Nordon und seiner Ehfrau Ida, geborene Julius, geboren. Ich besuchte die Chamissoschule in Berlin-Schöneberg — Lyzeum und realgymnasiale Studienanstalt — und bestand hier Ostern 1928 die Reifeprüfung. Im Sommersemester 1928 ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin immatrikulieren, um Chemie zu studieren. Im März 1930 bestand ich das erste Verbandsexamen, im Dezember 1930 und März 1931 die beiden Teile des zweiten Verbandsexamens. Nach kurzer kaufmännischer Ausbildung begann ich dann im Laufe des Wintersemesters 1931/32 an der technischen Hochschule Charlottenburg die in vorliegender Arbeit beschriebenen Untersuchungen. Seit Juni 1932 bin ich in der Firma Nordleim G.m.b.H., Berlin, tätig.